

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Nanocristales hidrotermales de vanadatos tetragonales. Morfología y optimización de su *upconversion*

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Rocío Calderón Villajos

Directora

Concepción Cascales Sedano

Madrid, 2014

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID

TESIS DOCTORAL

**Nanocristales hidrotermales de
vanadatos tetragonales.
Morfología y optimización de su
*upconversion***

Rocío Calderón Villajos

Madrid, 2014



**INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Nanocristales hidrotermales de vanadatos tetragonales. Morfología y optimización de su *upconversion*

Memoria presentada para optar al grado de
Doctor por

Rocío Calderón Villajos

Directora: Concepción Cascales Sedano

Madrid, 2014



PREFACIO

La investigación asociada a la presente tesis se ha realizado en el Departamento de Materiales Fotónicos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), y ha estado supervisada por la Dra. Concepción Cascales Sedano de dicho Departamento. La tutorización de la tesis, los estudios de tercer ciclo conducentes a la obtención del Diploma de Estudios Avanzados (DEA) y la defensa del trabajo de tesis, se han realizado en el Departamento de Química del Estado Sólido y Materiales de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la supervisión del Dr. Regino Sáez Puche. En el marco de la experimentación asociada a la tesis, se ha colaborado activamente con el laboratorio de la Materia Condensada de UMR CNRS–Ecole Polytechnique en Palaiseau (Francia), bajo la supervisión de Thierry Gacoin y Géraldine Dantelle.

La tesis ha sido posible en gran parte gracias a la financiación a través del programa de becas FPI del Ministerio de Economía y Competitividad, a quienes el autor de este trabajo agradece sinceramente su aportación.

AGRADECIMIENTOS

Durante el desarrollo de esta tesis han sido muchas las persona que me han ayudado de una manera u otra, incluso algunas sin darse cuenta, dándome apoyo, consuelo y cariño. Me gustaría dedicar unas breves líneas de agradecimiento aunque podría escribir otra tesis si me dedicase a expresar realmente mi profundo agradecimiento.

En primer lugar al Director del ICMM, el Profesor Federico Soria, por su aceptación en el centro para realizar la tesis.

Agradezco la tutela del Dr. Regino Sáez Puche del Departamento de Química del Estado Sólido y Materiales de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid,

A los miembros del tribunal.

Quiero agradecer a la Dra. Concepción Cascales su dirección de tesis, su ilimitada capacidad de trabajo y su profunda sabiduría en el mundo de la ciencia.

Del mismo modo, hago extensivo este agradecimiento al Dr. Carlos Zaldo del ICMM, sin su comprensión, infinita paciencia, tranquilidad y su brillantez científica no hubiese sido posible la escritura de esta tesis; expreso mi más profunda admiración a su persona.

A Dr. José María Cano por su apoyo y amistad y a la Dra. Fátima Esteban, una de las personas más fuertes que conozco, gracias por ayudarme a ver el mundo de otra manera.

Al futuro Dr. Julián Patiño, sin él mi estancia en el ICMM habría sido un caos, me has apoyado en los momentos más difíciles, me has escuchado y respetado, excelente persona y amigo; y al futuro Dr. Antón Smirnov con su sentido del humor y cariño ha hecho que me sienta cuidada y protegida.

A mis padres Concepción Villajos y Alejandro García, me dieron la posibilidad de estudiar y siempre han confiado en mi capacidad de desarrollo en todos los niveles, la confianza que habéis depositado en mí me ha dado fuerzas para desarrollarme como persona.

A mi tía Ana Villajos gracias por alegrarte de mis triunfos.

A Paloma López, la persona más empática que conozco y una de las mejores personas que conoceré en este mundo.

A Sandra García, para mí la hermana que nunca tuve, siempre me has comprendido y escuchado, cuando estoy contigo puedo ser realmente yo.

A Juan Antonio Corrales y Clara Cortijo, desde que os conocí mi mundo cambió. Siempre nos quedará París...

A mis amigas y compañeras de juergas, el grupo de las “*Rompecorazones*” todas y cada una de vosotras me habéis ayudado de una manera u otra.

A Sonia Vidal excelente persona y amiga; y a Sara García, su manera de ver el mundo y confianza en sí misma me ha servido de ejemplo.

Gracias.

ÍNDICE

	<u>Páginas</u>
Prefacio	i
Agradecimientos	iii
Índice	v
 Capítulo 1. Introducción	 1
 Capítulo 2. Fundamentos teóricos. Espectroscopia óptica de los lantánidos trivalentes	 15
2.1 Fundamentos	17
2.1.1 Propiedades espectroscópicas de lantánidos en nanomateriales.....	22
2.2 Procesos de <i>upconversion</i>	24
2.3 Aplicaciones tecnológicas de los fenómenos de <i>upconversion</i>	34
2.3.1 Láseres bombeados por <i>upconversión</i>	34
2.3.2 Aplicaciones en biomedicina y formación de imágenes	35
2.3.3 Aplicaciones energéticas y medioambientales	40
2.3.3.1 Generación de luz blanca	40
2.3.3.2 Aplicaciones fotovoltaicas	42
2.3.4 Termometría	44
 Capítulo 3. Fundamentos teóricos. Estructura y preparación de vanadatos GdVO₄ dopados con lantánidos trivalentes: métodos sol-gel, hidrotermal y reacciones de encapsulación con SiO₂	 55
3.1 Estructura cristalográfica de GdVO ₄	58
3.2 Método sol-gel de preparación de materiales	59
3.3 Técnica hidrotermal en la preparación de materiales nanocristalinos.....	63
3.3.1 Instrumentación en síntesis hidrotermal.....	67
3.3.2 Diseño de los experimentos hidrotermales: variables termodinámicas y no termodinámicas	68
3.4 Química de Vanadio pentavalente en solución	70
3.4.1 Especies moleculares en solución.....	70
3.4.2 Evolución de los precursores moleculares de V ⁵⁺ con el tratamiento hidrotermal: Óxidos de Vanadio nanoestructurados.....	76
3.4.2.1 Óxidos de Vanadio 1D y 2D	76
3.4.2.2 Nanotubos de óxidos de Vanadio.....	77
3.4.2.3 Óxidos de Vanadio nanoestructurados	79
3.5 Recubrimiento de la superficie de las nanopartículas con SiO ₂ como estrategia para minimizar pérdidas en la emisión óptica.....	80
3.5.1 Reacciones de silanización	80
 Capítulo 4. Técnicas experimentales	 93
4.1 Preparación de vanadatos GdVO ₄ dopados con lantánidos trivalentes ópticamente activos	95

4.1.1	Preparación de micro y nanopartículas por tratamiento hidrotermal de dispersiones <i>sol-gel</i>	95
4.1.2.	Preparación de micro y nanopartículas por co-precipitación	99
4.1.3.	Depósito de capas delgadas mediante <i>spray</i> -pirólisis	100
4.2	Técnicas de caracterización de los materiales preparados	101
4.2.1	Caracterización de la fase cristalina: Difracción de rayos X de muestras en polvo	101
4.2.2	Caracterización del tamaño: <i>Dynamic Light Scattering</i>	105
4.2.3	Caracterización morfológica por técnicas de microscopía electrónica	108
4.2.3.1	SEM y FE-SEM	108
4.2.3.2	TEM y HRTEM	110
4.2.4	Caracterización de la superficie específica y porosidad	111
4.2.5	Absorción óptica infrarroja.....	114
4.3	Caracterización de la respuesta óptica del lantánido	116
4.3.1	Sistema de excitación óptica	117
4.3.2	Sistema de dispersión de la emisión	119
4.3.3	Sistemas de detección óptica y análisis electrónico	120
4.4	Definición y caracterización del color	123

Capítulo 5. Resultados experimentales y discusión. Preparación y caracterización morfológica de vanadatos de GdVO₄ dopados con lantánidos trivalentes ópticamente activos.....129

5.1	Influencia de las condiciones de síntesis sobre la fase cristalina, tamaño de partícula, distribución de tamaños, superficie específica y contaminantes adsorbidos, de los vanadatos GdVO ₄ dopados con lantánidos	132
5.1.1	Rango de estabilidad de la fase tetragonal zircón y tamaño de partícula	132
5.1.2	Superficie específica y agregación de las partículas cristalinas	139
5.1.3	Análisis vibrónico de especies adsorbidas en la superficie de las partículas	140
5.2	Influencia de las condiciones de síntesis sobre la morfología y el tamaño de partícula de los vanadatos GdVO ₄ dopados con lantánidos: Descripción y clasificación	142
5.2.1	Morfologías en vanadatos preparados con pH ácido a neutro.....	142
5.2.2	Morfologías en vanadatos preparados con pH alcalino.....	147
5.3	Relación de la morfología del vanadato con la estructura de las fases cristalinas VO _x de los precursores moleculares de V ⁵⁺ en la dispersión: Mecanismos de crecimiento	148
5.3.1	Morfologías asociadas al precursor molecular neutro [VO(OH) ₃ (H ₂ O) ₂] ⁰	149
5.3.2	Morfologías asociadas al precursor molecular aniónico [VO(OH) ₄ (H ₂ O)] ⁻	154
5.3.3	Morfologías asociadas a los precursores moleculares aniónicos [H _n VO ₄] ⁽³⁻ⁿ⁾⁻	156
5.4	Modificación de la superficie de nanopartículas cristalinas de Yb,Ln:GdVO ₄ : Recubrimiento con SiO ₂ y caracterización	157
5.4.1	Fase cristalina y tamaño de partícula en Yb, Ln:GdVO ₄	158

5.4.2	Caracterización de las especies contaminantes en las nanopartículas Yb, Ln:GdVO ₄	161
5.4.3	Morfología de las nanopartículas Ln,Yb:GdVO ₄ con recubrimiento de SiO ₂	162
5.5	Caracterización de láminas delgadas.....	165
5.5.1	Caracterización de los vanadatos Er,Yb:GdVO ₄ preparados por co-precipitación	165
5.5.2	Caracterización de las láminas delgadas de Er,Yb:GdVO ₄ , RE= Y, Gd obtenidas por co-precipitación	167
5.5.3	Caracterización de las láminas delgadas preparadas con partículas Er,Yb:GdVO ₄ obtenidas por síntesis hidrotermal.....	168

Capítulo 6. Resultados experimentales y discusión. Espectroscopia óptica, *upconversion* y generación luz blanca en nanocristales

Ln,Yb:REVO₄, RE³⁺ = Gd, Y; Ln³⁺ = Tm, Ho, Er	173
6.1 Espectroscopia de los compuestos Tm:GdVO ₄	175
6.1.1 Medidas espectroscópicas a temperatura ambiente.....	175
6.1.2 Vida media del multiplete ³ H ₄ en muestras hidrotermales de Gd _{1-x} Tm _x VO ₄ (0.002 ≤ x ≤ 0.05)	178
6.1.3 Vida media del multiplete ³ F ₄ en muestras hidrotermales de Gd _{1-x} Tm _x VO ₄ (0.002 ≤ x ≤ 0.05)	184
6.2 Generación de luz blanca en vanadatos sensibilizados con Yb ³⁺ y dopados con activadores Ln ³⁺ , Ln,Yb:GdVO ₄ , mediante procesos de <i>upconversion</i>	190
6.2.1 Sistemas sensibilizados con Yb ³⁺ y dopados con un único Ln ³⁺ activador de <i>upconversion</i>	190
6.2.2 Sistemas sensibilizados con Yb ³⁺ con dos Ln ³⁺ activadores <i>upconversion</i>	196
6.2.3 Sistemas sensibilizados con Yb ³⁺ con tres Ln ³⁺ activadores de <i>upconversion</i>	200
6.2.4 Mecanismos de <i>upconversion</i> en vanadatos nanocristalinos Ln,Yb:GdVO ₄	202
6.3 Caracterización óptica de láminas Ln,Yb:REVO ₄	204
6.3.1 Láminas delgadas preparadas con partículas Er,Yb:YVO ₄ sintetizadas por co-precipitación	205
6.3.2 Otras láminas delgadas preparadas: Tm,Yb:YVO ₄ y Ho,Yb:YVO ₄	207

Conclusiones	211
---------------------------	------------

Apéndice 1: English synopsis	217
---	------------

Apéndice 2: Artículos publicados (primera página)	233
--	------------

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la nanociencia y la nanotecnología se han convertido en campos de gran relevancia en biología, química, física, ingeniería etc. Nanociencia es el estudio de las propiedades físicas de los materiales con tamaños en la escala nanométrica, que diferir significativamente con respecto a aquellos de mayor tamaño. Las posibilidades tecnológicas de la nanoescala, esto es, la nanotecnología, tienen su punto de partida a finales del año 1959, con el célebre discurso de Feynman.¹ Desde una perspectiva global la nanotecnología podría describirse básicamente como *la ingeniería de sistemas funcionales en la escala nanométrica*, lo que supone:

- La investigación y desarrollo de la materia a niveles atómicos o moleculares, con dimensiones de entre 1 y 100 nm, donde la aparición de fenómenos únicos asociados al tamaño posibilita nuevas aplicaciones.
- La posibilidad de control y manipulación de la materia en esa escala de tamaños.
- El diseño y utilización de sistemas y dispositivos con funciones específicamente derivadas del tamaño en la nanoescala.

La definición de *nanopartícula* difiere dependiendo de los materiales, campos y aplicaciones implicados. En general, las partículas con tamaños de 1 a 100 nm se denominan nanopartículas ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), aunque también se designan así aquellas de tamaño inferior a longitud de onda de la luz visible (cuyo límite inferior es $\sim 400 \text{ nm}$), e incluso las de tamaño inferior a la micra (partículas submicrométricas).

El término *nanomaterial* se aplica a una variedad de nanoestructuras que van desde los puntos cuánticos (*quantum dots*) 0D, a estructuras que se desarrollan unidimensionalmente (nanobarras, nanocables, nanotubos), bidimensionalmente (superficies y láminas delgadas), o tridimensionalmente (*nanocomposites* nanocristal-polímero, por ejemplo). Los materiales de estado sólido en la escala micrométrica exhiben propiedades físicas y químicas similares a los materiales con tamaño visible a simple vista, pero los materiales en la nanoescala (típicamente con tamaño inferior a 100 nm, y en especial por debajo de los 10 nm) pueden presentar propiedades específicamente asociadas al tamaño. Así, en el límite inferior de la nanoescala las propiedades de los semiconductores y metales están dominadas significativamente por efectos cuánticos dependientes del tamaño. Este concepto de “sintonía” de la propiedad en función del (nano)tamaño es el que proporciona el potencial tecnológico a materiales y dispositivos basados en nanopartículas de los tipos antes indicados. Además, en la nanoescala la superficie y las interfases adquieren un papel muy relevante en aquellas

propiedades derivadas de las interacciones entre la nanopartícula y su entorno, lo que puede ser especialmente beneficioso en la fabricación de catalizadores mejorados, entre otras aplicaciones. Por otro lado, dado que la mayor parte de los procesos biológicos se producen en esta escala, la investigación en el ámbito biomédico se dirige al diseño de herramientas, técnicas y tratamientos más precisos y personalizados, y con menos efectos colaterales adversos que los convencionales.

Los materiales luminiscentes activados con lantánidos trivalentes (Ln^{3+}) se emplean ampliamente como láseres de estado sólido, en dispositivos luminosos y pantallas planas, en sistemas de comunicación por fibra óptica, y en muchos otros dispositivos fotónicos. Ello se debe a las propiedades electrónicas de los Ln^{3+} en los sólidos, esto es, a su capacidad para emitir fotones en el visible y en la región del infrarrojo cercano (NIR). Gracias a los trabajos pioneros de Dieke,² Judd,³ Wybourne⁴ y otros, en estudios tanto teóricos como experimentales de las configuraciones $4f^N$, actualmente tenemos una buena comprensión de muchas de las propiedades espectroscópicas de los Ln^{3+} incorporados en monocristales. En las nanopartículas cristalinas dopadas con lantánidos trivalentes (Ln-NPs) las propiedades espectroscópicas asociadas a las transiciones electrónicas $f-f$ pueden diferir de forma significativa con respecto a los correspondientes monocristales. Dada la naturaleza considerablemente localizada de los orbitales $4f$, que implica una débil interacción entre los electrones $4f^N$ del Ln^{3+} y la matriz cristalina, en las Ln-NPs la dependencia de las propiedades ópticas con el tamaño no está asociada a efectos de confinamiento cuántico, como en el caso de las nanopartículas semiconductoras,^{5,6} o las nanopartículas metálicas.^{6,7} Los efectos inducidos por la reducción de tamaño en el entorno local de los Ln^{3+} incorporados en NPs están asociados a alteraciones en la dinámica de la luminiscencia, y así las vidas medias de fluorescencia, la extinción de la luminiscencia por concentración, y la eficiencia radiativa pueden verse considerablemente modificados con relación a los monocristales. También se ha observado la modificación de algunas características de la emisión por conversión de frecuencia (*upconversion*) en Ln-NPs.^{8,9}

Los procesos de *upconversion*, cuyos mecanismos se detallarán en la sección 2.2 del Capítulo 2, consisten en la emisión de fotones de alta energía, en el rango visible-ultravioleta (UV) tras excitaciones secuenciales con fotones de menor energía, usualmente en el NIR. En la actualidad el desarrollo de NPs constituidas por la

combinación de una matriz cristalina adecuada y de ciertos Ln^{3+} , capaces de producir emisión eficiente por *upconversion* (por simplicidad, de aquí en adelante Ln-UCNPs), ha adquirido una gran relevancia en el ámbito de la nanofotónica. Gracias a los tiempos de vida media más largos de los niveles de energía de los Ln^{3+} (desde los μs a varios ms), la densidad de potencia óptica que requiere la excitación de la *upconversion* en las Ln-UCNPs es considerablemente inferior a la que necesita la absorción multifotónica, habitualmente utilizada en la excitación de los puntos cuánticos semiconductores¹⁰ y de las estructuras híbridas inorgano-orgánicas basadas en colorantes orgánicos.¹¹ Esto hace posible el uso de láseres de diodo en continuo como fuente de excitación de las Ln-UCNPs, que son mucho más económicos que los láseres pulsados de fs que se requieren en la excitación de los procesos ópticos no lineales en los puntos cuánticos y en los colorantes orgánicos. Las ventajas adicionales de las Ln-UCNPs sobre esos últimos materiales son el acceso a emisiones con diferentes longitudes de onda a través de la selección del Ln^{3+} o combinación de Ln^{3+} , su menor toxicidad y la mayor resistencia que ofrecen al daño fotoquímico. Así pues, los méritos que ofrecen las Ln-UCNPs suponen oportunidades para una amplia variedad de nuevas aplicaciones fotónicas, que fundamentalmente pueden agruparse en dos campos:

- *Como marcadores luminiscentes ultrasensibles*, actuando como elementos de seguridad,¹² y en una amplísimo rango de técnicas de formación de imagen en diagnosis y biomedicina,¹³ (y las referencias incluidas) en las que el uso de excitación en el NIR permite mayor profundidad de penetración en tejidos biológicos, con mínimo daño en organismos vivos, técnicas que van desde la microscopia *in vitro*,¹⁴ formación e imagen intracelular y detección selectiva de células cancerosas,^{15,16,17} a la detección de temperatura^{13,18,19} y terapia fotodinámica.²⁰
- *En la fabricación de pantallas y dispositivos luminosos, y en la tecnología de generación de luz blanca*, para lo que se requiere la incorporación de las Ln-UCNPs en *composites* híbridos, por dispersión o infiltración en materiales vítreos o poliméricos, y por depósito como láminas delgadas sobre sustratos cristalinos, materiales todos ellos transparentes en el NIR. La generación de luz blanca por balance de las emisiones de *upconversion* roja, verde y azul (por simplicidad, RGB) de las Ln-UCNPs constituye una alternativa a otros sistemas de luz blanca, por ejemplo los LEDs basados en GaN recubiertos con películas

de Ce-YAG, que son fuentes de luz amarilla-azul,²¹ los OLEDs con emisión blanca,²² o los nanocristales de CdSe.²³

La investigación y el desarrollo de las anteriores aplicaciones fotónicas está siendo posible gracias a la demostración de una gran variedad de rutas químicas de preparación de Ln-UCNPs, incluyendo entre las de mayor éxito las de co-precipitación, descomposición térmica, síntesis hidro(solvo)termal, procesado sol-gel y síntesis por combustión,²⁴ véase la Tabla 1.1 con algunos ejemplos y las características más importantes en cada caso. No obstante, para cualquier aplicación que se tenga previsto abordar, el requerimiento decisivo es el desarrollo de Ln-UCNPs con luminiscencia visible intensa, es decir con UC eficiente. La optimización de la síntesis enfocada a la obtención de Ln-UCNPs con composición, tamaño y morfología controlados es un paso crucial en esa dirección.

Tabla 1.1. Rutas químicas de síntesis de nanopartículas cristalinas con luminiscencia por *up-conversion*

Método	Matrices cristalinas	Características
Coprecipitación	LaF ₃ NaYF ₄ LuPO ₄	Velocidad de crecimiento rápida sin necesidad de equipamiento costoso y procedimientos complejos. Requiere tratamiento térmico posterior
Descomposición térmica	LaF ₃ NaYF ₄ GdOF	Precusores metálicos caros, sensibles al aire. Nanocristales de alta calidad con tamaño monodisperso. Subproductos tóxicos
Hidro(solvo)termal	LaF ₃ NaYF ₄ La ₂ (MoO ₄) ₃ NaGd(WO ₄) ₂	Reactivos de partida asequibles. No requiere tratamiento térmico posterior. Buen control sobre el tamaño y forma de partícula. Requiere el uso de reactores de presión
Sol-gel	BaTiO ₃ KRE(WO ₄) ₂ , RE=Y, Gd, Lu Lu ₃ Ga ₅ O ₁₂ RE ₂ O ₃ , RE=Y, Gd, Lu	Precusores alcóxidos caros. Requiere tratamientos térmicos a temperaturas elevadas.
Combustión	RE ₂ O ₃ , RE=Y, Gd, Lu La ₂ O ₂ S	Rápida. Considerable agregación de partículas

Tal como se indicó anteriormente, las características de la luminiscencia por *upconversion* en las Ln-UCNPs pueden diferir de aquellas observadas en los correspondientes monocristales, y aunque se han encontrado importantes mejoras en la intensidad de la emisión roja de Er³⁺ sensibilizada con Yb³⁺ en las nanopartículas de los sesquióxidos Y₂O₃⁸ y Lu₂O₃,⁹ la regla general es que la eficiencia en nanopartículas disminuya notablemente. Esta limitación parece estar relacionada con la gran relación

superficie/volumen inherente al tamaño de la nanopartícula, que proporciona a una fracción muy elevada de los Ln^{3+} en la misma un entorno rico en defectos estructurales, así como en especies contaminantes adsorbidas y restos de los solventes cuando la síntesis se hace en medio líquido.^{25,26} Este problema de baja eficiencia puede solventarse en cierto grado eligiendo matrices con fonones de baja energía (esto es, baja energía para la vibración de mayor energía), que minimizan las probabilidades de desexcitación no-radiativa por relajación multifonónica, lo que conduce a altas probabilidades de transición radiativa, y por tanto al incremento de la eficiencia cuántica para los estados excitados de los Ln^{3+} .²⁷ La Tabla 1.2 recoge la energía máxima de los fonones de las matrices utilizadas más comúnmente para la incorporación de Ln^{3+} luminiscentes. Como puede verse, los haluros tienen energías de fonón más bajas que los óxidos, y en consecuencia generan emisión por *upconversion* más eficiente. De hecho, en la actualidad, los fluoruros nanocristalinos dopados con Ln^{3+} de estequiometría NaREF_4 (RE= Y, Gd) y estructura hexagonal constituyen la vanguardia de la investigación relacionada con las técnicas y aplicaciones biomédicas de formación de imagen por *upconversion*.^{12,14,15,16,17,19,20,26,28,29} Sin embargo, los haluros son muy higroscópicos, y presentan estabilidades químicas y fotofísicas muy pobres en comparación con los óxidos. Además, las rutas de preparación de las Ln-UCNPs basadas en haluros son más complejas que en el caso de los óxidos, y a menudo son nocivas desde el punto de vista medioambiental.

Tabla 1.2. Energías máximas de los fonones en matrices cristalinas de óxidos y haluros.

	Energía máxima del fonón (cm^{-1})
KPb_2Cl_5	203 ³⁰
$\beta\text{-NaYF}_4$	418 ³¹
KY_3F_{10}	501 ³²
YF_3	515 ³³
Lu_2O_3	618 ³⁴
YAlO_3	780 ^{35,36}
GdVO_4	882 ^{37,38}
$\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$	904, ³⁹ 901 ⁴⁰
$\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$	919, ³⁹ 919 ⁴¹
GdPO_4 , LuPO_4	1072, ⁴² 1069 ⁴³

Entre los óxidos que aparecen en la Tabla 1.2, los monocristales de ortovanadatos REVO_4 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$), con estructura tetragonal del tipo zircón ($\text{G.E. } I4_1/amd$), han sido ampliamente utilizados desde hace dos décadas como matrices láser de estado sólido bajo bombeo con láseres de diodo,^{44,45,46} y como láseres Raman.³⁸ Entre las características más relevantes de los cristales GdVO_4 pueden señalarse la estabilidad de la fase cristalina hasta la sustitución completa de Gd^{3+} por el catión Ln^{3+} , el rango de transparencia entre 0.35 y 5.5 μm ,³⁸ las relativamente elevadas secciones eficaces de absorción y emisión para los Ln^{3+} incorporados, superiores a las correspondientes en el cristal láser YAG, a la vez que con conductividades térmicas comparables,⁴⁶ y el campo del cristal de intensidad media en el sitio ocupado por el $\text{RE}^{3+}(\text{Ln}^{3+})$.⁴⁷ Además, tal como se ve en la Tabla 1.2, las matrices cristalinas GdVO_4 e YVO_4 tienen energía de fonón moderada,^{37,38} lo que implica que las nanopartículas correspondientes dopadas con Ln^{3+} tienen un potencial muy interesante como eficientes Ln-UCNPs. En generación de luz blanca, el trabajo previo descrito en la literatura con nanopartículas dopadas con Ln^{3+} de la matriz isoestructural YVO_4 se realizó excitando los Ln^{3+} en el UV,⁴⁸ con claras desventajas asociadas a la posible fotodegradación del material, que conduce a la pérdida de eficiencia, por el uso de longitudes de onda de excitación cortas, de alta energía,

Las mejoras adicionales de la eficiencia de *upconversion* en Ln-UCNPs de una matriz determinada implican la minimización de la extinción de la luminiscencia provocada por los defectos y especies contaminantes en la superficie de las nanopartículas. A dicho fin, la aproximación más usual es el recubrimiento de esa superficie con una capa ópticamente inerte, tanto de un material amorfo, como SiO_2 ,^{49,50} como de un material cristalino, que generalmente es la misma matriz no dopada, o bien es isoestructural.⁵⁰ (véanse las referencias incluidas)

El objetivo fundamental que guía el trabajo que se presenta en esta Memoria es demostrar que las NPs cristalinas de GdVO_4 e YVO_4 , sensibilizadas con Yb^{3+} y dopadas con activadores Ln^{3+} , preparadas por síntesis hidrotermal, proporcionan luz blanca por balance de emisiones RGB tras excitación en el NIR, $\lambda_{\text{EXC}} \sim 980 \text{ nm}$, con un láser de diodo, y que por tanto son adecuadas para su incorporación en dispositivos luminosos.

Para ello, primeramente se abordó la preparación por síntesis hidrotermal de baja temperatura de vanadatos GdVO_4 dopados con Tm^{3+} . La aparición de una notable variedad de morfologías (nanobarras, nanotubos, nanocintas, nanohusos, y partículas

con formas poliédricas y tamaño micro- y nanométrico) se ha correlacionado con las diferentes condiciones de la síntesis, principalmente el pH del medio de reacción y el tiempo de la reacción hidrotermal. Para esclarecer los mecanismos químicos de la formación de esas morfologías se ha analizado la relación de las mismas con la estructura de los precursores moleculares de Vanadio pentavalente (V^{5+}), con diferentes grados de hidratación y protonación dependiendo del pH del medio hidrotermal.

Una vez establecida esa pauta, se ha racionalizado el impacto del tamaño y la superficie en la eficiencia de la emisión de Tm^{3+} entre ~ 1.85 y $2.05 \mu m$, emisión láser de gran interés tecnológico tanto en aplicaciones de seguridad ocular, como por su favorable absorción en agua, en sistemas LIDAR, procesamiento de materiales y cirugía.^{51,52} Este análisis se ha llevado a cabo mediante medidas a temperatura ambiente de los espectros de fotoluminiscencia y decaimientos de la intensidad de la fluorescencia de los multipletes 3H_4 y 3F_4 de Tm^{3+} , que están implicados en la emisión láser en esa longitud de onda. Las vidas medias de fluorescencia de los estados excitados 3H_4 y 3F_4 de Tm^{3+} son propiedades intrínsecas de Tm^{3+} en cada material preparado, y los valores medidos proporcionan una percepción clara de su eficiencia radiativa con respecto al material monocristalino.

Reproduciendo la ruta hidrotermal que produjo $Tm:GdVO_4$ con vidas medias de fluorescencia de Tm^{3+} próximas a las vidas medias radiativas en monocristales, se han preparado nanopartículas cristalinas de $GdVO_4$ con Ln^{3+} (Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}) activadores de la *upconversion*. Se han analizado diversas combinaciones y contenidos relativos de los Ln^{3+} , que se sensibilizaron en todos los casos co-dopando con Yb^{3+} , cuyo estado excitado $^2F_{5/2}$ proporciona una gran sección eficaz de absorción para la excitación NIR a ~ 980 nm del diodo láser, así como una transferencia de energía eficiente a los Ln^{3+} . Para simplificar, en adelante cuando no se especifique una composición determinada nos referiremos a estas Ln -UCNPs como $Ln,Yb:GdVO_4$.

Los procesos que se han llevado a cabo para modificar la superficie de las NPs de $Ln,Yb:GdVO_4$ han incluido su tratamiento térmico y encapsulación con una capa de espesor uniforme y controlado de SiO_2 amorfo. Para proponer el método más adecuado de preparación de NPs de $Ln,Yb:GdVO_4$ con una mejora sustancial de la eficiencia de *upconversion* se ha realizado la evaluación sistemática tanto de la intensidad de la luminiscencia como de la distribución relativa de las emisiones RGB, en todas las muestras cuya superficie se modificó. Para demostrar la idoneidad de las NPs de

Ln,Yb:GdVO_4 para emitir luz de un color determinado o generar luz blanca se han calculado las coordenadas de color CIE 1931⁵³ de muestras con composiciones de Yb^{3+} y Ln^{3+} optimizadas, en un amplio rango de densidades de potencia de excitación del diodo láser.

Finalmente, para confirmar la viabilidad de la preparación de distribuciones bidimensionales de partículas Ln,Yb:REVO_4 , $\text{RE}^{3+} = \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$, preparadas tanto por el método hidrotermal como mediante co-precipitación, se fabricaron láminas delgadas transparentes por depósito de las mismas sobre sustratos de cuarzo.

El Capítulo 2 de esta Memoria presenta los fundamentos de las propiedades espectroscópicas de los Ln^{3+} en las matrices cristalinas, y después se señalan las características específicas inducidas por la reducción del tamaño en los nanocristales dopados con Ln^{3+} . Este capítulo describe los diferentes mecanismos de los procesos de *upconversion* tras excitación en el NIR (ESA, *upconversion* por absorción de estado excitado; ETU, *upconversion* por transferencia de energía; *upconversion* por avalancha), dependiendo de los procesos de excitación de los electrones desde el estado intermedio al estado excitado, y de los mecanismos de relajación. También se describen los procesos de *upconversion* en los Ln^{3+} más interesantes en el contexto de este trabajo, Er^{3+} , Ho^{3+} and Tm^{3+} , junto a los mecanismos de transferencia de energía desde Yb^{3+} . Finalmente se hace un repaso de las aplicaciones tecnológicas actuales de los procesos de *upconversion* (láseres bombeados por *upconversion*, técnicas de formación de imagen en biología y medicina, generación de luz blanca, en células fotovoltaicas, y en detección de temperatura y terapias fotodinámicas).

El Capítulo 3 detalla la estructura cristalográfica de la fase tetragonal tipo zircón de los vanadatos REVO_4 . Se describen las características fundamentales de las rutas sol-gel e hidrotermal de síntesis de NPs cristalinas, así como la naturaleza de las reacciones de recubrimiento con SiO_2 (silanización) de las mismas, y su importancia enfocada a facilitar las aplicaciones fotónicas de las Ln-UCNPs. Asimismo se describen la química del V^{5+} en solución acuosa, y las características de los diferentes óxidos VO_x precursores moleculares según el pH del medio hidrotermal.

El Capítulo 4 se refiere a la metodología de síntesis de las muestras nanocristalinas Tm:GdVO_4 y Ln,Yb:REVO_4 , esto es las composiciones preparadas y los procedimientos seguidos, así como al posterior procesado para optimizar la eficiencia de

la emisión óptica. También se describe la preparación de láminas delgadas por depósito por spray-pirólisis sobre sustratos de cuarzo, utilizando muestras sintetizadas previamente. Se detallan, asimismo, las técnicas y equipos que se han empleado en la caracterización de la fase cristalina, morfología y respuesta óptica de las muestras preparadas. Finalmente, se exponen los conceptos que permitirán definir el color de la luz visible emitida por los nanocristales Ln,Yb:GdVO_4 tras la excitación NIR $\lambda_{\text{EXC}} \sim 980 \text{ nm}$.

Capítulo 5 presenta y discute los resultados relativos a la caracterización de las muestras nanocristalinas Tm:GdVO_4 y Ln,Yb:REVO_4 , su fase cristalina, tamaño y distribución de tamaños, superficie específica, morfología, así como la existencia de especies contaminantes, según los reactivos empleados, el pH, el tiempo de la síntesis hidrotermal, y en su caso, el posterior procesado. Se propone un esquema general de mecanismos que da cuenta de la formación de las morfologías observadas. También se describen la microtextura y transparencia de las láminas delgadas preparadas.

En el Capítulo 6 se recogen y discuten los resultados de la caracterización espectroscópica llevada a cabo para determinar las condiciones de síntesis hidrotermal más favorables para preparar nanocristales de GdVO_4 en los que la eficiencia radiativa de los Ln^{3+} incorporados se preserve con respecto a los monocristales. También se presentan los resultados del estudio llevado a cabo para establecer la concentración del sensibilizador Yb^{3+} y las concentraciones relativas de los activadores Ln^{3+} (Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}) en los nanocristales Ln,Yb:GdVO_4 , así como el procesado posterior a su síntesis hidrotermal, más adecuados para conseguir emisión eficiente de luz blanca por *upconversion*. También se discute la influencia de la densidad de potencia de la excitación NIR $\lambda_{\text{EXC}} \sim 980 \text{ nm}$ en el color de la luz visible emitida por *upconversion*. Finalmente se demuestra la viabilidad de la preparación de láminas delgadas de Ln,Yb:REVO_4 sobre sustratos de cuarzo.

Referencias

- ¹ R. Feynman, "There's plenty of room at the bottom", *Caltech Engineering and Science* **23** 22-36 (1959).
- ² G. H. Dieke, "Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals", Ed. H. M. Crosswhite and H. Crosswhite, Interscience Publishers, New York, 1968.
- ³ B. R. Judd, "Optical absorption intensities of rare earth ions", *Phys Rev.* **127** 750-761 (1962).
- ⁴ B. G. Wybourne, "Spectroscopic properties of rare earths", Wiley Interscience, New York, 1965.
- ⁵ P. N. Prasad, "Quantum-confined materials", en *Nanophotonics*, Wiley Interscience, Hoboken, New Jersey, USA, 2004.
- ⁶ G. Liu, X. Chen "Spectroscopic properties of lanthanides in nanomaterials", en *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, K. A. Gschneidner, J. C. G. Bünzli and V. K. Pecharsky (Eds.), **37** capítulo 233 99-169, Elsevier B.V. Amsterdam, 2007.
- ⁷ P. N. Prasad, "Plasmonics", en *Nanophotonics*, Wiley Interscience, Hoboken, New Jersey, 2004.
- ⁸ F. Vetrone, C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, "Effect of Yb³⁺ codoping on the upconversion emission in nanocrystalline Y₂O₃:Er³⁺", *J. Phys. Chem. B*, **107** 1107-1112 (2003).
- ⁹ E. W. Barrera, M. C. Pujol, F. Díaz, S. B. Choi, F. Rotermund, K. H. Park, M. S. Jeon, C. Cascales, "Emission properties of hydrothermal Yb³⁺, Er³⁺ and Yb³⁺, Tm³⁺-codoped Lu₂O₃ nanorods: upconversion, cathodoluminescence and assessment on waveguide behaviour", *Nanotech.* **22** 075205 (15pp) (2011).
- ¹⁰ D. R. Larson, W. R. Zipfel, R. M. Williams, S. W. Clark, M. P. Bruchez, F. W. Wise, W. W. Webb, "Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo", *Science* **300** 1434-1436 (2003).
- ¹¹ C. Wu, J. Zheng, C. Huang, J. Lai, S. Li, C. Chen, Y. Zhao, "Hybrid-silica nanocrystals organic dye superstructures as post-encoding fluorescent probes", *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 5393-5396 (2007).
- ¹² W. J. Kim, M. Nyk, P. Prasad, "Color-coded multilayer photopatterned microstructures using lanthanide (III) ion co-doped NaYF₄ nanoparticles with upconversion luminescence for possible applications in security", *Nanotech.* **20** 185301 (2009).
- ¹³ S. Hao, G. Chen, C. Yang, "Sensing using rare-earth-doped upconversion nanoparticles", *Theranostics* **3** 331-345 (2013).
- ¹⁴ Y. Yang, Q. Shao, R. Deng, C. Wang, X. Teng, K. Cheng, Z. Cheng, L. Huang, Z. Liu, X. Liu, B. Xing, "In vitro and in vivo uncaging and bioluminescence imaging by using photocaged upconversion nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 3125-3129 (2012).
- ¹⁵ S. Jiang, Y. Zhang, K. M. Lim, E. K. W. Sim, L. Ye, "NIR to visible upconversion nanoparticles for fluorescent labeling and targeted delivery of siRNA", *Nanotech.* **20** 155101 (2009),
- ¹⁶ M. Wang, C. C. Mi, W. X. Wang, C. H. Liu, Y. F. Wu, Z. R. Xu, C. B. Mao, S. K. Xu, "Immunolabeling and NIR excited fluorescence imaging of HeLa cells by using NaYF₄:Yb, Er upconversion nanoparticles", *ACS Nano* **3** 1580-1586 (2009).
- ¹⁷ Q. Zhan, S. He, J. Qian, H. Cheng, F. Cai, "Optimization of optical excitation of upconversion nanoparticles for rapid microscopy and deeper tissue imaging with higher quantum yield" *Theranostics* **3** 306-316 (2013).
- ¹⁸ M. A. R. C. Alencar, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, A. Patra, "Er³⁺-doped BaTiO₃ nanocrystals for nanothermometry: influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor" *Appl. Phys. Lett.* **84** 4753-4755 (2004).
- ¹⁹ F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarrón, A. Juarranz de la Fuente, F. Sanz Rodríguez, L. Martínez Maestro, E. Martín Rodríguez, D. Jaque, J. G. Solé, J. Capobianco, "Temperature sensing using fluorescent nanothermometers" *ACS Nano* **4** 3254-3258 (2010).

- ²⁰ H. S. Qian, H. C. Guo, P. C. Ho, R. Mahendran, Y. Zhang, "Mesoporous-silica coated upconversion fluorescent nanoparticles for photodynamic therapy" *Small* **5** 2285-2290 (2009).
- ²¹ T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, "New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays" *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** 3084-3103 (1998).
- ²² H. T. Nikolai, A. Hof, P. W. M. Blom, "Device physics of white polymer-light emitting diodes", *Adv. Func. Mater.* **22** 2040-2047 (2012).
- ²³ T. E. Rosson, S. M. Claiborne, J. R. McBride, B. S. Stratton, S. J. Rosenthal, "Bright white light emission from ultrasmall cadmium selenide nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.* **134** 8006-8009 (2012).
- ²⁴ F. Wang, X. Liu, "Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals", *Chem. Soc. Rev.* **38** 976-989 (2009).
- ²⁵ F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, C. Cascales, "Hydrothermal Tm³⁺-Lu₂O₃ nanorods with highly efficient 2 μ m emission", *Inorg. Chem.* **5** 1836-2843 (2011).
- ²⁶ F. Wang, J. Wang, Z. Liu, "Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 7456-7460 (2010).
- ²⁷ H. U. Güdel, M. Pollnau, "Near infrared to visible photon upconversion processes in lanthanide doped chloride, bromide and iodide lattices" *J. Alloys Comp.* **303-304** 307-315 (2000).
- ²⁸ H. Schäfer, P. Ptacek, K. Kömpke, M. Haase, "Lanthanide-doped NaYF₄ nanocrystals in aqueous solution displaying strong upconversion emission", *Chem. Mater.* **19** 1396-1400 (2007).
- ²⁹ S. Nagarajan, Y. Zhang, "Upconversion fluorescent nanoparticles as a potential tool for in deep-imaging", *Nanotech.* **22** 395101 (2011).
- ³⁰ M. C. Nostrand, R. H. Page, S. A. Payne, L. I. Isaenko, A. P. Yelisseyev, "Optical properties of Dy³⁺ and Nd³⁺-doped KPb₂Cl₅", *J. Opt. Soc. Am. B* **18** 264-276 (2001).
- ³¹ J. F. Suyver, J. Grimm, M. K. van Deen, D. Biner, K. W. Krämer, H. U. Güdel, "Upconversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with Er³⁺, Tm³⁺ and/or Yb³⁺", *J. Luminesc.* **117** 1-12 (2006).
- ³² E. N. Silva, A. P. Ayala, J-Y. Gesland, R. L. Moreira, "Vibrational spectrum and lattice dynamics of KY₃F₁₀ single crystals", *Vibrat. Spectros.* **37** 21-26 (2005).
- ³³ M. M. Lage, A. Righi, F. M. Matinaga, J-Y. Gesland, R. L. Moreira, "Raman-spectroscopic study of lanthanide trifluorides with the β -YF₃ structure", *J. Phys. Condens. Matter* **16** 3207-3218 (2004).
- ³⁴ V. Peters, "Growth and spectroscopy of Ytterbium-doped sesquioxides", Ph. D. Dissertation, University of Hamburg, Germany, 2001.
- ³⁵ G. Qin, J. Lu, J. F. Bisson, Y. Feng, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, "Upconversion luminescence of Er³⁺ in highly transparent YAG ceramics", *Sol. State Comm.* **132** 103-106 (2004).
- ³⁶ A. Lukowiak, R. J. Wiglusz, M. Mazca, P. Gluchowski, W. Strek, "IR and Raman spectroscopy of YAG nanoceramics", *Chem. Phys. Lett.* **494** 279-283 (2010).
- ³⁷ P. G. Zverev, "The influence of temperature on Raman modes in YVO₄ and GdVO₄ crystals" *J. Phys. Conf. Series* **92** 012073 (2007)
- ³⁸ A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. J. Eichler, Y. Kuwano, H. Kouta, S. N. Bagaev, T. H. Chyba, J. C. Barnes, G. M. A. Gad, T. Murai, J. Lu, "Tetragonal vanadates YVO₄ and GdVO₄-new efficient $\chi^{(3)}$ materials for Raman lasers", *Opt. Commun.* **194** 201-206 (2001).
- ³⁹ L. Macalik, J. Hanuza, A. A. Kaminskii, "Polarized Raman spectra of oriented NaY(WO₄)₂ and KY(WO₄)₂ single crystals", *J. Mol. Struct.* **555** 289-297 (2000).
- ⁴⁰ M. C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Solé, V. Nikolov, X. Solans, M. Aguiló, F. Díaz, "Crystalline structure and optical spectroscopy of Er³⁺-doped KGd(WO₄)₂ single crystals", *Appl. Phys. B* **68** 187-197 (1999).
- ⁴¹ C. Cascales, M. D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, L. Ackermann, D. Rytz, C. Dupré, M. Rico, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov, "Structural, spectroscopic, and tunable laser properties of Yb³⁺-doped NaGd(WO₄)₂", *Phys. Rev B* **74** 174114 (2006).

- ⁴² E. N. Silva, A. P. Ayala, I. Guedes, C. W. A. Paschoal, P. L. Moreira, C. K. Loong, L. A. Boatner, "Vibrational spectra of monazite-type rare-earth orthophosphates", *Opt. Mater.* **29** 224-230 (2006).
- ⁴³ A. Sanson, M. Giarola, M. Betinelli, A. Speghini, G. Mariotto, "Polarized micro-Raman spectroscopy and ab initio phonon modes calculation of LuPO₄", *J. Raman Spectrosc.* **44** 1411-1415 (2013).
- ⁴⁴ B. H. T. Chai, G. Loutts, J. Lefacheur, X. X. Chang, P. Hong, M. Bass, I. A. Shcherbakov, A. I. Zagumennyi, "Comparison of Laser Performance of Nd-Doped YVO₄, GdVO₄, Ca₅(PO₄)₃F, Sr₅(PO₄)₃F and Sr₅(VO₄)₃F", *OSA Proceedings Advanced Solid State Lasers* **20** 41-52 (1994).
- ⁴⁵ A. I. Zagumennyi, V. A. Mikhailov, I. A. Shcherbakov, *Laser Physics* **6** 682-588 (1996).
- ⁴⁶ A. I. Zagumennyi, V. A. Mikhailov, V. I. Vlasov, A. A. Sirotkin, V. I. Podreshetnikov, Yu. L. Kalachev, Yu. D. Zavartsev, S. A. Kutovoi, I. A. Shcherbakov, "Diode pumped lasers based on GdVO₄ crystals", *Laser Physics* **13** 311-318 (2003).
- ⁴⁷ R. Lisiecki, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, M. Sobczyk, P. Cerný, J. Šulc, J. Jelínková, Y. Urata, M. Higuchi, "Comparative optical study of thulium-doped YVO₄, GdVO₄ and LuVO₄ single crystals", *Phys. Rev. B* **74** 035103 (2006).
- ⁴⁸ M. N. Luwang, R. S. Ningthoujam, S. K. Srivastava, R. K. Vatsa, "Preparation of white light emitting YVO₄:Ln³⁺ and silica coated YVO₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Eu³⁺, Dy³⁺, Tm³⁺) nanoparticles by CTAB/n-butanol/hexane/water microemulsion route: energy transfer and site symmetry studies", *J. Mater. Chem.* **21** 5326-5337 (2011).
- ⁴⁹ Z. Li, Y. Zhang, S. Jiang, "Multicolor core/shell -structured upconversion fluorescent nanoparticles", *Adv. Mater.* **20** 4765-4769 (2008).
- ⁵⁰ D. Xie, H. Peng S. Huang, F. You, "Core-shell structure in doped inorganic nanoparticles: approaches for optimizing luminescence properties", *J. Nanomater.* **2013** 891515 (2013).
- ⁵¹ K. Scholle, S. Lamrini, P. Koopmann, P. Fuhrberg, "2 μm Laser sources and their possible applications", in *Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics*, Ed. B. Pal, INTECH, Croatia, 471-499 (2010), ISBN 978-953-7619-82-4.
- ⁵² P. Černý, H. Jelínková, "Developing thulium lasers for depth-selective scalpels", SPIE 2006, DOI: 10.1117/2.1200607.0281.
- ⁵³ T. Smith, J. Guild, "The C.I.E. colorimetrics standards and their use", *Trans. Opt. Soc.* **33** 73-134 (1931-32).

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Espectroscopia óptica de los
lantánidos trivalentes

2.1 Fundamentos

Los lantánidos trivalentes (Ln^{3+}) poseen la configuración electrónica del gas inerte anterior (Xe) más una capa $4f^N$ que va llenándose progresivamente, desde el Ce^{3+} , con $N = 1$, al Lu^{3+} con $N = 14$. Limitándonos a los Ln^{3+} utilizados en este trabajo, las configuraciones electrónicas relevantes para lo aquí expuesto son: Ho^{3+} , $[\text{Xe}]4f^{10}$; Er^{3+} , $[\text{Xe}]4f^{11}$; Tm^{3+} , $[\text{Xe}]4f^{12}$; e Yb^{3+} , $[\text{Xe}]4f^{13}$. Los orbitales $4f$ están fuertemente apantallados por orbitales $5s$ y $5p$ llenos y con mayor extensión radial, de manera que la interacción con el entorno es débil, en consecuencia la posición de los niveles de energía y los *gaps* energéticos responsables de las transiciones electrónicas intra-configuracionales entre esos niveles dependen poco de la matriz cristalina, esto es, su ensanchamiento vibracional es pequeño en comparación con otros iones, en particular en comparación con transiciones electrónicas entre orbitales $3d$ de los metales de transición.

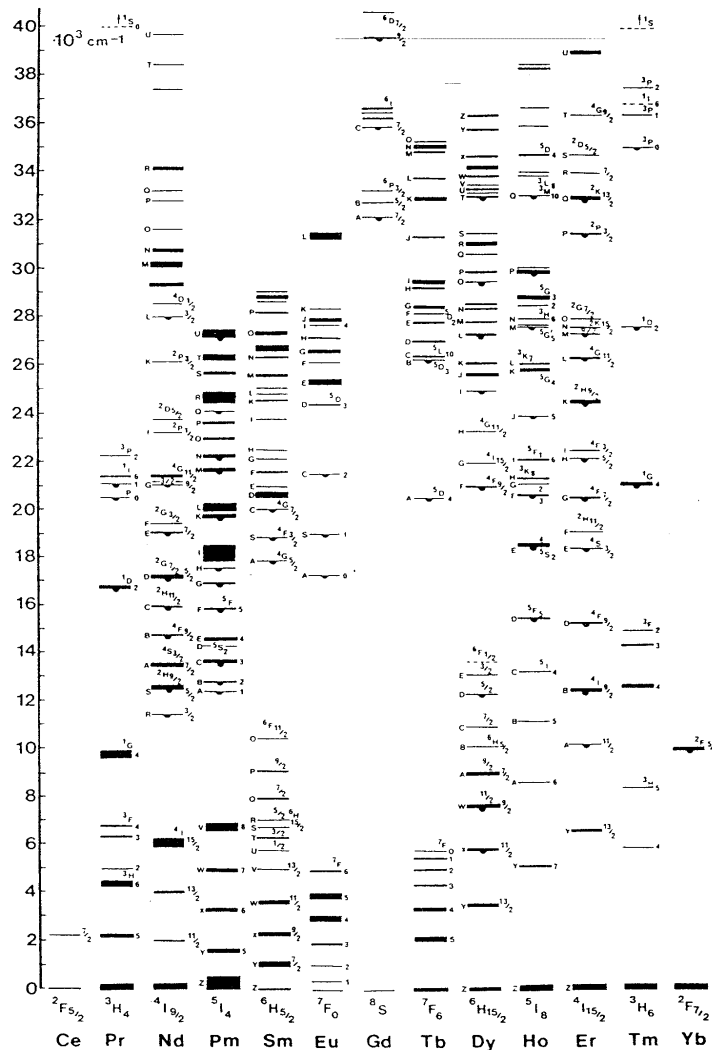


Figura 2.1. Diagrama de Diecke de niveles de energía para los Ln^{3+} en LaCl_3 .

Una primera asignación de la posición de los niveles de los Ln^{3+} ópticamente activos ($N \neq 0$, $N \neq 14$) y de sus bandas de absorción y emisión puede realizarse tomando como referencia el diagrama de Diecke mostrado en la Figura 2.1 y obtenido para disoluciones acuosas de complejos $\text{Ln}:\text{LaCl}_3$.¹

Los niveles de energía de los Ln^{3+} corresponden a los autoestados del hamiltoniano total de la interacción de los electrones de valencia con su entorno. Este hamiltoniano se divide en diversas contribuciones cuya magnitud va disminuyendo y que han sido descritas con detalle en diversos libros de espectroscopia.^{2,3,4} En este trabajo no se pretende un análisis detallado de los niveles de energía de los lantánidos considerados no obstante describiremos brevemente las diversas interacciones que se deben considerar.

El hamiltoniano total se expresa como $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{FI} + \mathbf{H}_{CC} + \mathbf{H}_V$. \mathbf{H}_{FI} es el hamiltoniano del ión libre, y contiene las interacciones de un electrón sometido al núcleo atómico apantallado por la nube del resto de electrones. Este hamiltoniano a su vez se subdivide en diversas contribuciones: \mathbf{H}_0 , que contiene la energía cinética del electrón y la interacción electrostática con el núcleo supuesto un potencial esférico, \mathbf{H}_{EE} , que describe la repulsión electrostática asociada al resto de electrones del ión, y \mathbf{H}_{SO} , que es la interacción espín-órbita del electrón considerado. \mathbf{H}_{CC} es el hamiltoniano de campo electrostático creado por el resto de la red (que se supone estática) en la posición del electrón considerado, y se le denomina el hamiltoniano del campo del cristal. Este hamiltoniano contiene información de la simetría cristalina. Finalmente, \mathbf{H}_V representa la interacción con la componente vibratoria de la red.

Las expresiones explícitas de todos estos hamiltonianos pueden encontrarse en los libros de texto especializados. Para los Ln^{3+} se cumple que $\mathbf{H}_{FI} > \mathbf{H}_{CC} > \mathbf{H}_V$, en consecuencia se aplica la teoría de perturbaciones para calcular las funciones de onda y los autovalores en cada uno de los estadios de la interacción descrita. Como resultado de este tratamiento, los niveles de energía correspondientes al hamiltoniano del ión libre están caracterizados por sus números cuánticos totales de espín (S), momento angular orbital (L) y momento angular total (J), y se etiquetan como multipletes $^{2S+1}L_J$. Estos multipletes están $2J+1$ veces degenerados. Esta degeneración desaparece total o parcialmente por efecto del campo del cristal dependiendo de su simetría, dando lugar a los denominados niveles Stark. Cuanto menor es la simetría del campo del cristal tanto menor es la degeneración de los niveles Stark. Para J entero sólo las simetrías triclinica,

monoclínica y ortorrómbica suprimen completamente la degeneración de los multipletes, mientras que para J semientero todas las simetrías a excepción de la cúbica suprimen la degeneración de los multipletes $^{2S+1}L_J$. En este caso los niveles Stark son no degenerados para J entero o bien doblemente degenerados (dobletes Kramers) para J semientero.

La separación entre multipletes es típicamente de 10^3 cm^{-1} , y las transiciones entre estos multipletes dan lugar a absorciones o emisiones ópticas observables, mientras que la separación entre niveles Stark del mismo multiplete es típicamente del orden de 10^2 cm^{-1} , dando lugar a la absorción de microondas, lo que se estudia mediante la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) y sus variantes (ENDOR).

Las transiciones ópticas suponen una interacción entre el electrón y el campo electromagnético de la luz. Esta interacción se representa por el hamiltoniano

$H = \sum_{\omega_k} V^{\omega_k} \exp(-i\omega_k t)$, donde

$$V^{\omega_k} \approx \sum_i \left[e\vec{r}_i \cdot \vec{E}_k + \frac{e}{2m} (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i) \vec{B}_k + \frac{1}{2} e\vec{r}_i \cdot \vec{r}_i : \vec{k} \cdot \vec{E}_k \right] \quad \text{Ec. 2.1}$$

siendo E_k y B_k el campo eléctrico y magnético de la luz. El término $\sum_i e\vec{r}_i$ se conoce como la contribución dipolar eléctrica a la probabilidad de transición. El segundo sumando $\sim \sum_i (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i)$ es la contribución dipolar magnética y la contribución $\sum_i e\vec{r}_i \cdot \vec{r}_i$ se conoce como la contribución cuadrupolar eléctrica. El orden de magnitud de estas contribuciones a la probabilidad de transición óptica es aproximadamente $1:10^{-5}:10^{-6}$, por tanto, las contribuciones dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica sólo se consideran cuando las transiciones dipolares eléctricas están prohibidas. En puridad la contribución dipolar eléctrica de las transiciones intraiónicas $4f-4f$ es cero debido a que el estado inicial y final poseen la misma paridad, sin embargo esta limitación desaparece parcialmente debido al acoplamiento con las vibraciones de la red, y en la práctica la mayor contribución a las transiciones ópticas de los lantánidos trivalentes es de origen dipolar eléctrico, hablándose comúnmente de transiciones dipolares eléctricas forzadas.

En monocristales la probabilidad de transición óptica depende marcadamente con el estado de polarización de la luz. Sin embargo, en este trabajo trataremos con sistemas en polvo cuya orientación cristalina es aleatoria, y en consecuencia los

espectros de absorción y emisión óptica no presentan sensibilidad a la polarización de la luz analizadora.

El valor de la probabilidad de las transiciones dipolares eléctricas da lugar a ciertas reglas de selección, las más conocidas para las transiciones $4f-4f$ son:

$$\Delta J \leq 6; \Delta S = 0, \Delta L \leq 6, \text{ son permitidas.}$$

Pero para lantánidos con un número par de electrones:

1. $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ está prohibida
2. $J = 0 \leftrightarrow$ valores de J' impares son débiles
3. $J = 0 \leftrightarrow J' = 2, 4, 6$ deben ser fuertes

Para las transiciones dipolares magnéticas, las reglas de selección más generales son: $\Delta S = \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1$ permitidas, excepto la transición $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ que es prohibida. Entre todas estas restricciones la limitación en J se cumple rigurosamente.

Los electrones fotoexcitados permanecen en este estado por un *tiempo de vida* característico del multiplete considerado. Su relajación puede ser radiativa, emitiendo un fotón, o bien no radiativa, cediendo su energía a la red en forma de fonones o a otros iones. Si la relajación es puramente radiativa, el tiempo de vida corresponde a la *vida media radiativa* del multiplete, que es la inversa de la probabilidad de transición total de del nivel excitado. La relajación no radiativa del electrón se refleja en una reducción del tiempo de vida determinado experimentalmente.

La relajación no radiativa intraiónica más común es la relajación multifonónica entre un multiplete y el situado a una energía inmediatamente inferior con un *gap* ΔE . La probabilidad de desexcitación multifonónica obedece la denominada ley del *gap*,

$$W_{norad} = \tau^{-1} = \beta \cdot \exp(-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega_{max})) \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde β y α son constantes características de la matriz considerada e independientes del lantánido, y ω_{max} es la frecuencia del fonón (o modo de vibración) máximo de la matriz.

La relajación no radiativa también puede tener lugar por migración de energía entre iones. En este caso se requiere que la distancia entre ellos sea inferior a un valor dado, típicamente de algunas decenas de amstrong. En consecuencia este tipo de relajación está asociado al aumento de la concentración del lantánido ópticamente activo y puede dar lugar al denominado *quenching* por concentración (aniquilación de la

capacidad luminiscente del ión). La Figura 2.2 muestra los procesos de transferencia de energía más comunes. El proceso más simple es la transferencia de energía resonante entre dos iones de igual naturaleza, esto da lugar a la migración de energía en la red a grandes distancias. Un segundo proceso consiste en la relajación de un ión y la simultánea excitación de otro sin que exista emisión de ningún fotón, este mecanismo se denomina de relajación cruzada y en determinados casos es utilizado como mecanismo de bombeo electrónico.

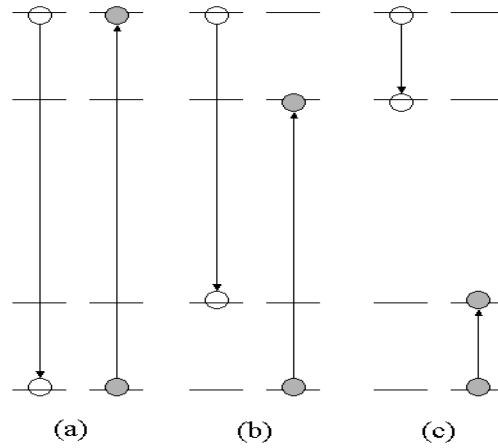


Figura 2.2. Procesos interiónicos: (a) Migración de energía resonante. (b) y (c) Relajación cruzada.

La relajación radiativa normalmente está caracterizada por un decaimiento exponencial de la intensidad luminiscente. Los procesos de relajación no radiativa además de acortar el valor del tiempo de vida modifican el ritmo de decaimiento. Cuando la difusión de energía es poco importante, el tiempo de vida se describe mediante la ecuación de Inokuti-Hirayama.⁵

$$I(t) = I(0) \exp \left(-\frac{t}{\tau_0} - \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \frac{N}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{3/s} \right) \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde $\Gamma(x)$ es la función gamma en el punto x , N es la concentración de iones aceptores, τ_0 es el tiempo de vida radiativo, en el caso más común $s = 6$, para procesos dipolar-eléctricos, y $c_0 = \left(\frac{4}{3} \pi R_0^3 \right)^{-1}$ es una concentración crítica asociada a la distancia R_0

donde la probabilidad de relajación radiativa y no radiativa son iguales.

Cuando la difusión de energía en la red es importante el ritmo de decaimiento de la luminiscencia vuelve a ser exponencial.⁶

2.1.1 Propiedades espectroscópicas de lantánidos en nanomateriales

En semiconductores es bien conocido que el confinamiento espacial de la movilidad electrónica en el rango de los nanómetros da lugar a una fuerte modificación de los niveles de energía de los sistemas lo que permite modificar sus propiedades espectroscópicas. Esta idea junto con el desarrollo de la nanociencia ha motivado el desarrollo de la síntesis de nanopartículas (NPs) dopadas con lantánidos y el estudio de sus propiedades espectroscópicas. En la actualidad gran cantidad de sólidos han sido preparados en forma de NPs siguiendo métodos muy diversos (síntesis hidro- y solvothermal,^{7,8,9,10,11} co-precipitación,¹² sol-gel,¹³ ablación con láser de fs,^{14,15} etc.). La mayor actividad se registra en la síntesis de NaYF_4 hexagonal, debido a que la eficiencia de los procesos de *upconversion* (ver más adelante) alcanza una eficiencia de hasta 4% en términos de transformación de energía infrarroja en energía visible.^{16,17} Probablemente, el segundo tipo de material que más interés ha despertado para la síntesis de NPs fluorescentes son los trifluoruros, LnF_3 . En general los haluros (fluoruros y cloruros) de lantánidos han recibido gran atención debido a que la baja energía de sus fonones (típicamente inferior a 500 cm^{-1} , véase la Tabla 1.2) minimiza las pérdidas no radiativas de la luminiscencia. Los óxidos poseen fonones de mayor energía, típicamente $800\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$, y por tanto mayores pérdidas no radiativas, pero frente a los anteriores materiales poseen mayor estabilidad química, por este motivo también han sido objeto de un gran interés en la síntesis de NPs. Prácticamente todos los compuestos utilizados como medios laser han sido sintetizados en forma de NPs, y en particular granates como el YAG, YALO, vanadatos, fosfatos, molibdatos, volframatos, silicatos, zirconatos, e hidróxidos entre otros. Más detalles de los materiales sintetizados y de los dopantes utilizados puede encontrarse en un trabajo de revisión reciente.¹⁸

La característica común de estas NPs es que la relación de centros ópticos situados en la superficie respecto a los alojados en el volumen no es despreciable, y es tanto más importante cuanto menor es el tamaño de la nanopartícula. Aunque los Ln^{3+} son poco sensibles al entorno cristalino, y por tanto a priori no cabe esperar grandes cambios para las transiciones intraiónicas $4f\text{-}4f$, la presencia no despreciable de centros en superficie cuya simetría no tiene porqué ser igual a la observada en el volumen,

posibilita cambios en las propiedades espectroscópicas observadas. Por otra parte, los métodos de preparación de NPs, en muchos casos por vía húmeda, permiten la inclusión de radicales químicos ajenos a la composición deseada del sólido y por tanto introducen nuevos modos vibracionales que en determinados casos pueden servir como centros de aniquilación de la luminiscencia. Igualmente la superficie permite la adhesión de especies, particularmente radicales OH y NH₂, que nuevamente pueden interferir con los procesos luminiscentes. La reducción del tamaño en la escala nanoscópica también da lugar a restricciones en los modos vibracionales del sólido y en su índice de refracción (n) y en consecuencia modifica los procesos radiativos y no radiativos de los lantánidos.

De la experiencia acumulada hasta la fecha¹⁹ se concluye que en NPs con tamaños superiores a 20 nm, la posición de los niveles de energía correspondientes a electrones $4f$ no se ven modificadas significativamente con respecto a las observadas en los monocristales, sin embargo, los tiempos de relajación electrónica de los Ln³⁺ son extremadamente sensibles incluso en partículas con diámetros de 100 nm. Por el contrario la intensidad de las transiciones $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ es fuertemente sensible al tamaño de las NPs.

Para tamaños de NP inferiores a 10-20 nm uno de los efectos más importantes es la modificación del índice de refracción (n) del sólido inducida por el medio que le rodea. La probabilidad de transición dipolar eléctrica de los Ln³⁺ es proporcional al factor $n(n^2 + 2)^2/9$,²⁰ por tanto $\tau_{\text{rad}} \sim n^{-5}$. Cuando la NP es suficientemente pequeña su constante dieléctrica depende del entorno, y por tanto pequeñas modificaciones del índice de refracción inducidas por el medio que la rodea dan lugar a variaciones significativas en la probabilidad de transición. Este efecto ha sido puesto de manifiesto en NPs de Y₂O₃:Eu³⁺ con tamaños en el rango 7-12 nm inmersas en aire y en diferentes líquidos, se ha observado que la vida media del multiplete ⁵D₀ del Eu³⁺ disminuye a medida que el índice de refracción del medio (n_{medio}) aumenta.²¹ A fin de tener en cuenta este efecto los autores de ese trabajo proponen el uso de un índice de refracción efectivo, $n_{\text{eff}} = x \times n_{\text{NP}} + (1-x) \times n_{\text{medio}}$, donde x es la fracción de volumen ocupada por las NPs.

Debido a la presencia de especies extrañas y de defectos tanto en el volumen de la NP como en su superficie, la eficiencia luminiscente de las NPs es peor que la observada en monocristales o en micropartículas. La medida de la vida media de los

multipletes de los Ln^{3+} junto con la medida de la intensidad integrada de la fluorescencia son las herramientas espectroscópicas más utilizadas para cuantificar este efecto. A fin de minimizar y en algún caso suprimir la presencia de radicales adheridos a la superficie, las NPs se recubren a menudo con una capa externa (*core-shell* NPs), bien del mismo material sin dopaje de Ln^{3+} ópticamente activos²² o más comúnmente con óxido de silicio amorfo.²³ Mediante esta técnica se obtienen mejoras de la eficiencia luminiscente entre 10^2 y 10^5 veces respecto a las NPs no recubiertas.

2.2 Procesos de *upconversion*

Los fundamentos de los procesos de *upconversion* se desarrollaron esencialmente a partir de la década de 1960. Algunos autores señalan una propuesta de detector óptico realizada por Bloembergen en el año 1959 como el punto de inicio del estudio de estos fenómenos.²⁴ Desde el punto de vista fenomenológico los procesos de *upconversion* consisten en la emisión de fotones con energía mayor que la energía de los fotones de excitación. Aunque esta característica también puede conseguirse mediante procesos ópticos no lineales, tales como la suma de frecuencias (o en sus casos más particulares de generación de segundo o tercer armónico), los procesos Raman anti-Stokes, o la absorción multifotónica (absorción simultánea de varios fotones), la diferencia con estos procesos radica en que la densidad de potencia óptica de excitación necesaria para poner de manifiesto la *upconversion* es mucho menor. Esta diferencia es debida a que en los procesos de *upconversion* los electrones excitados en niveles intermedios poseen tiempos de vida típicamente en el rango de μs al ms, esto es, mucho mayores que los procesos ópticos no lineales mencionados anteriormente donde los electrones son excitados a niveles virtuales con tiempos de relajación típicamente en el rango de los ps.

Gracias a la baja densidad de potencia necesaria para excitar la *upconversion*, el fenómeno puede ser observado con láseres continuos focalizados, a diferencia de los procesos ópticos no lineales que requieren láseres pulsados cuya energía se acumula en tiempos típicamente inferiores al ns.

Frecuentemente la *upconversion* comienza mediante la excitación de los electrones del nivel fundamental (0) a un nivel intermedio (1) debido a la absorción de fotones con energía resonante al *gap* de energía entre los niveles 0 y 1. A partir de ahí los diversos mecanismos de *upconversion* se diferencian por el proceso de excitación de

los electrones desde el nivel intermedio hasta el nivel excitado (2) y por los mecanismos de relajación:

- a) Cuando el proceso de excitación $1 \rightarrow 2$ implica la absorción de nuevos fotones el proceso global se denomina como de **absorción secuencial de fotones** y su eficiencia está esencialmente controlada por la absorción del estado excitado (1). Esta absorción se denomina en inglés como **ESA** (*excited state absorption*) y a veces el proceso se denomina *ESA upconversion*. Aunque es común que este proceso se produzca con fotones de una sola energía gracias a la asistencia de fonones, no necesariamente la energía de los dos o más fotones implicados debe ser idéntica, a menudo se han demostrado fenómenos de *upconversion* con dos longitudes de onda distintas. La Figura 2.3 muestra varios ejemplos de *ESA upconversion*. Conviene hacer notar que este mecanismo de excitación ocurre independientemente de la concentración de los iones absorbentes y emisores, por tanto es observable incluso a baja concentración de dopantes. Adicionalmente, la respuesta del proceso es instantánea (sólo limitada por el tiempo de vida del nivel energético emisor) ya que el fenómeno ocurre dentro de un único ión sin necesidad de que la energía absorbida se difunda en el entorno. Estas características permiten distinguirlo de los procesos que se describen a continuación.

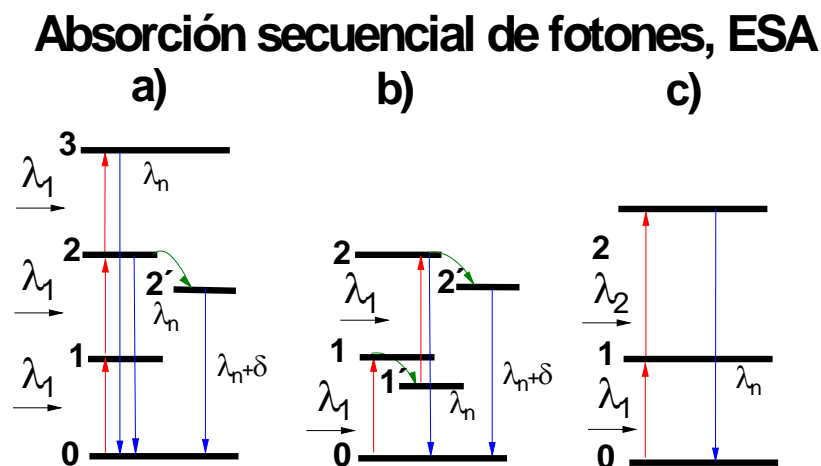


Figura 2.3. Mecanismos de *ESA upconversion*. (a) Excitado mediante absorción de dos o tres fotones de la misma longitud de onda. (b) Asistido por fonones. (c) Excitado con dos fotones de diferente longitud de onda.

- b) Si la excitación $1 \rightarrow 2$ ocurre como consecuencia de un proceso de transferencia de energía entre iones, usualmente se denomina como **ETU** (*energy transfer upconversion*). Aunque los procesos de transferencia de energía entre iones era algo conocido a principios de los años 1960, en aquella época se suponía que estos

procesos ocurrían únicamente entre un ión (sensibilizador*) excitado (1) y un ión (activador) en su estado fundamental (0). En 1966 Auzel propuso que tanto el sensibilizador como el activador estuvieran ambos en un estado excitado (1) a fin de explicar los procesos de *upconversion* observados en vidrios codopados con Yb y Er o Yb y Tm.²⁵ Aunque inicialmente el proceso se denominó APTE (*addition de photon par transferts d'énergie*) este término ha quedado obsoleto. El proceso ETU es fuertemente sensible a la distancia entre los centros sensibilizadores (S) y los activadores (A), en consecuencia depende fuertemente de la concentración de dopante. Adicionalmente la emisión está retardada respecto a la excitación, ya que los procesos de transferencia de energía entre iones se caracterizan por la difusión de la excitación a través de la red cristalina del sólido. La Figura 2.4 describe algunos procesos de ETU entre sensibilizadores y activadores.

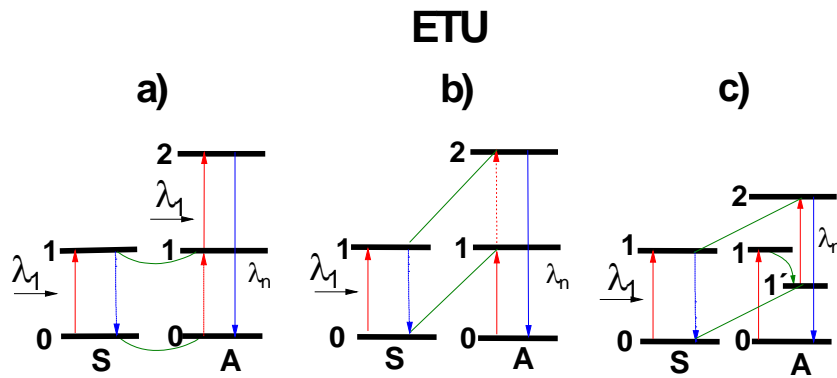


Figura 2.4. Procesos de *upconversion* excitados mediante transferencia de energía entre iones, ETU. (a) Transferencia entre el estado excitado del sensibilizador (S) y el estado fundamental del activador (A). (b) Transferencia entre estados excitados del sensibilizador y del activador. (c) Proceso anterior asistido por fonones.

Los procesos ETU poseen potencialmente mayor eficiencia que los procesos ESA. La probabilidad de transición (W) para un proceso de absorción consecutiva de dos fotones es $W_{02} \approx W_{01}^2$, mientras que la probabilidad del mismo proceso excitado mediante la transferencia de energía está dada por $W_{02} \approx N_S^2 \times W_{01}^2 \times W_{SA}^2$, donde N_S es la concentración de sensibilizadores y W_{SA} es la probabilidad de transferencia entre sensibilizadores y activadores. En consecuencia optimizando el producto $N_S \times W_{SA}$ se maximiza la eficiencia del proceso ETU.

- c) Otro tipo de proceso es denominado como ***upconversion de avalancha***. La característica de este modelo es que la longitud de onda de excitación no es

* Algunos autores denominan a este ión donador y aceptores a los iones activadores.

resonante con ninguna transición desde el estado fundamental (0) sino con la transición desde el estado intermedio al excitado, i.e. $\rightarrow 2$. En este caso el nivel intermedio (1) es poblado mediante un proceso de relajación cruzada entre dos iones próximos de la misma naturaleza. El proceso requiere un valor umbral de excitación. Un fotón no resonante con ninguna transición desde el nivel fundamental puede ser absorbido, aunque con poca probabilidad, mediante un proceso asistido por fonones. Una vez que el electrón ha sido promovido al estado intermedio absorbe eficientemente la energía de los fotones incidentes y en su relajación bajo condiciones adecuadas puede repartir su energía entre el estado intermedio del cual proviene y el estado intermedio de otro ión próximo excitado mediante relajación cruzada desde su estado fundamental. Como consecuencia un único ión en el estado excitado (2) genera dos iones en el estado intermedio (1) donde la absorción de los fotones incidentes es eficiente. Si el proceso se repite el fenómeno de *upconversion* se produce de manera eficiente. La Figura 2.5 presenta un esquema de este proceso.

Avalancha

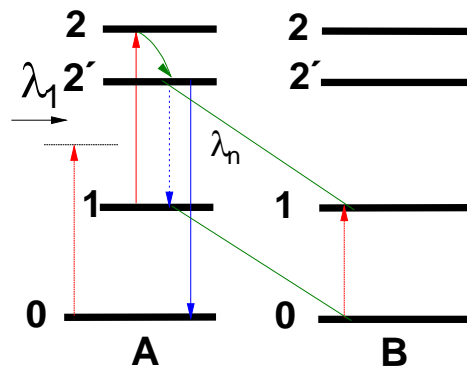


Figura 2.5. Esquema del proceso de *upconversion* por avalancha.

De acuerdo a los cálculos realizados utilizando el formalismo de la dinámica de poblaciones electrónicas de los tres estados involucrados en el proceso, la *upconversion* por avalancha requiere que la relación entre las secciones transversales de absorción desde el estado fundamental (σ_0) y desde el nivel intermedio (σ_1) para la longitud de onda utilizada sea $\sigma_0/\sigma_1 \leq 10^{-4}$.²⁶ En la mayor parte de los casos estudiados esta situación no se alcanza y tanto la avalancha como el ESA contribuyen a los fenómenos observados, lo que dificulta la presencia de un umbral de bombeo bien definido.

- d) Algunos autores han descrito un proceso llamado ***upconversion cooperativo*** que se caracteriza por la presencia de pares de iones y una fuerte interacción entre ellos. Típicamente, para que el proceso se produzca la separación entre centros debe ser inferior a 5 Å. Estos pares deben ser descritos como un único centro cuyos niveles de energía son combinaciones lineales de los niveles de energía de los iones individuales. El proceso de absorción a estos estados fue estudiado por Dexter,²⁷ y observado experimentalmente en PrCl_3 ,²⁸ la emisión cooperativa constituye el proceso inverso. Un ejemplo clásico de esta interacción ha sido reportado para Yb^{3+} en YbPO_4 .²⁹ Como consecuencia de esta interacción se produce la emisión de una banda ancha con máximo al doble de energía del multiplete $^2F_{5/2}$. Esta banda se diferencia por su anchura espectral de las bandas asociadas a la transferencia de Yb-Er o Yb-Tm (Er y Tm son impurezas residuales presentes en el óxido de Yb utilizado para la síntesis del compuesto y siempre están presentes aunque en pequeñísimas concentraciones) que son significativamente más estrechas, ver Figura 2.6. La eficiencia del *upconversion* cooperativo es unas mil veces menor que los procesos ETU. En vidrios la emisión cooperativa por *upconversion* es invocada a menudo para explicar emisión azul-verde en muestras dopadas exclusivamente con Yb^{3+} que sólo posee dos multipletes y por tanto no posee un nivel equivalente al denominado nivel excitado 2.^{30,31,32} En monocristales la presencia de pares ocurre más raramente, sin embargo este mecanismo ha sido estudiado en cristales con contenido estequiométrico de alguno de los lantánidos involucrados en el proceso, por ejemplo $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2\text{:Tb}$,³³ o $\text{Cs}_2\text{Tb}_2\text{Br}_9\text{:1\%Yb}$,³⁴ para el caso de pares Yb-Tb, y en compuestos estequiométricos en Yb: Yb_2O_3 , YbPO_4 , YbVO_4 , and YbP_3O_9 .³⁵

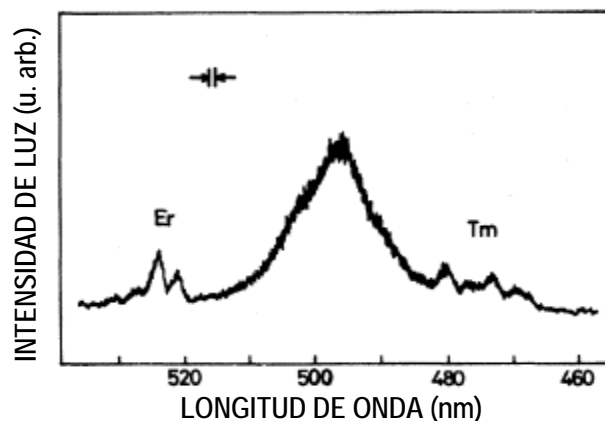


Figura 2.6. Espectro de emisión del YbPO_4 tras excitación a 1 μm reportado por Nakazawa y Shionoya, *Phys. Rev. Lett.* **25** 1710-1712 (1970).

En la literatura sobre procesos de *upconversion* es frecuente encontrar la aseveración de que la potencia de luz obtenida por este método, P_{UC} , es proporcional a la potencia de bombeo, P_B , como $P_{UC} \propto P_B^m$, donde m es el número de fotones necesarios para alcanzar el nivel excitado desde el nivel fundamental, con $m = 2$ ó 3 en los casos más frecuentes. Experimentalmente m puede obtenerse como la pendiente de la recta que resulta de la representación doble logarítmica de la ley anterior. No obstante, esta aseveración debe tomarse con precaución, ya que en ningún caso puede representar una situación general. Es obvio que si $m > 1$, en algún momento el valor de la potencia emitida por *upconversion* podría exceder la potencia de bombeo, lo cual no es posible. Como veremos a continuación, la relación anterior se adecúa al límite inferior de la potencia de bombeo. Esta situación representa bien el régimen de excitación con lámparas infrarrojas, pero las potencias emitidas por los actuales láseres de diodo infrarrojos superan ampliamente esta situación y experimentalmente se observa que las representaciones $\lg P_{UC}$ vs $\lg P_B$ no son lineales.

La modelización de los procesos de *upconversion* es muy compleja debido a la contribución de efectos muy diversos tanto a la excitación como a la desexcitación de los electrones en los niveles $4f$ de los lantánidos. Sólo por mencionar los más relevantes, el aumento de la población electrónica de un nivel puede ocurrir tanto desde el estado fundamental como desde estados excitados y adicionalmente puede contribuir la excitación mediante transferencia de energía. Igualmente la disminución de la población electrónica puede ocurrir bien mediante emisiones radiativas a los niveles con menor energía (tanto espontáneas como inducidas) como mediante procesos no radiativos con emisión de fonones o mediante procesos de transferencia de energía. Los procesos de relajación cruzada contribuyen tanto a poblar como a despoblar determinados niveles electrónicos. Debido a esta complejidad no existe una solución general a la dinámica de la población electrónica implicada en los procesos de *upconversion*, sin embargo se han considerado algunos casos particulares que ilustran la dependencia del exponente m de la ley $P_{UC} \propto P_B^m$ con los mecanismos implicados en la excitación y desexcitación electrónica del sistema.

El problema se aborda mediante el balance de las poblaciones electrónicas de los niveles considerados, N_i , esto es, $dN_i/dt = \text{población recibida} - \text{población perdida}$.^{36,37} En el caso más sencillo se consideran sólo tres niveles de energía, denominados como 0, 1 y 2 en orden de energía creciente. Se supone que la población del nivel fundamental

N_0 se mantiene constante, esto es, $N_0 \gg N_1$ y N_2 . Bajo un régimen de bombeo continuo y suponiendo que la excitación desde el nivel 1 puede tener lugar bien mediante mecanismos ETU o ESA, las ecuaciones del balance de poblaciones electrónicas son:

$$dN_1/dt = \rho_P \sigma_0 N_0 - 2W_1 N_1^2 - \rho_P \sigma_1 N_1 - A_1 N_1 \quad \text{Ec. 2.4a}$$

$$dN_2/dt = \rho_P \sigma_1 N_1 + W_1 N_1^2 - A_2 N_2 \quad \text{Ec. 2.4b}$$

donde los términos $\rho_P \sigma_i N_i$ representan la tasa población excitada mediante bombeo óptico bien por absorción en el estado fundamental o en el estado excitado (ESA). En las referencias citadas, se demuestra que $\rho_P \propto P$. Los términos $W_1 N_1^2$ representan transiciones no radiativas (incluyendo ETU) y los términos $A_i N_i$ corresponden a transiciones radiativas ($A_i = 1/\tau_i$ es la probabilidad de transición radiativa y τ_i el tiempo de vida media radiativo del nivel). La intensidad de la emisión de *upconversion* es proporcional a la población del nivel 2, $P_n \propto N_2$.

Suponiendo primero que el mecanismo de excitación ESA es despreciable frente al ETU y en régimen estacionario, $dN/dt = 0$, las ecuaciones anteriores se trasforman en condiciones más simples,

$$\rho_P \sigma_0 N_0 = 2W_1 N_1^2 + A_1 N_1 \quad \text{Ec. 2.5a}$$

$$N_2 = (W_1/A_2) N_1^2 \quad \text{Ec. 2.5b}$$

Si además suponemos que el mecanismo dominante de des-excitación del nivel intermedio es la emisión radiativa ($2W_1 N_1^2 = 0$), tenemos que $N_1 \propto \rho_P \propto P_b$ y como $N_2 \propto N_1^2$ resulta que $N_2 \propto P_b^2$. En estas condiciones de bajo bombeo, baja absorción del estado excitado y dominio de la emisión radiativa frente a la transferencia de energía se cumple que el exponente de la relación $P_{UC} \propto P_B^m$ es igual al número de fotones implicados en la excitación.

Ahora bien, si bajo las condiciones anteriores los procesos de excitación por transferencia resonante dominan frente a las emisiones radiativas ($A_1 N_1 = 0$) tenemos que $N_1 \propto \rho_P^{1/2} \propto P_B^{1/2}$ y como $N_2 \propto N_1^2$ resulta que $N_2 \propto P_B$, esto es, $m=1$. Ahora, el exponente de la relación $P_{UC} \propto P_B^m$ es inferior al número de fotones implicados en la excitación.

Consideraciones similares permiten establecer que si el ESA domina al ETU y

cuando la des-excitación del nivel 1 se debe esencialmente a emisiones radiativas, $N_2 \propto P_B^2$. Sin embargo, si el ESA domina frente a las emisiones radiativas $N_2 \propto P_B$.

Tabla 2.1. Ley de la potencia obtenida por *upconversion* para diferentes niveles excitados (i) en función de la intensidad relativa de la absorción óptica, y de las des-excitaciones tanto radiativa como por transferencia de energía.

Relevancia de UC	Mecanismo de UC	Transición a niveles de menor energía	Fracción de P_B absorbida	Dependencia de la potencia de UC	Niveles excitados
Pequeño	ETU o ESA	indiferente	Indiferente	$N_i \propto P^i$	$i = 1, \dots, n$
Grande	ETU	inmediato inferior fundamental	Indiferente	$N_i \propto P^{i/n}$	$i = 1, \dots, n$
			Indiferente	$N_i \propto P^{1/2}$	$i = 1, \dots, n-1$
				$N_i \propto P^1$	$i = n$
	ESA	inmediato inferior	Pequeño	$N_i \propto P^i$	$i = 1, \dots, n$
			grande	$N_i \propto P^{i/n}$	$i = 1, \dots, n$
		Fundamental	indiferente	$N_i \propto P^0$	$i = 1, \dots, n-1$
				$N_i \propto P^1$	$i = n$

En la mayoría de las situaciones la probabilidad de los procesos ETU, ESA y radiativo son comparables por lo que una solución general requiere el estudio detallado de las ecuaciones dinámicas citadas anteriormente. A modo orientativo la Tabla 2.1 resume el valor del exponente esperado para diversas situaciones en un sistema con i niveles electrónicos excitados.

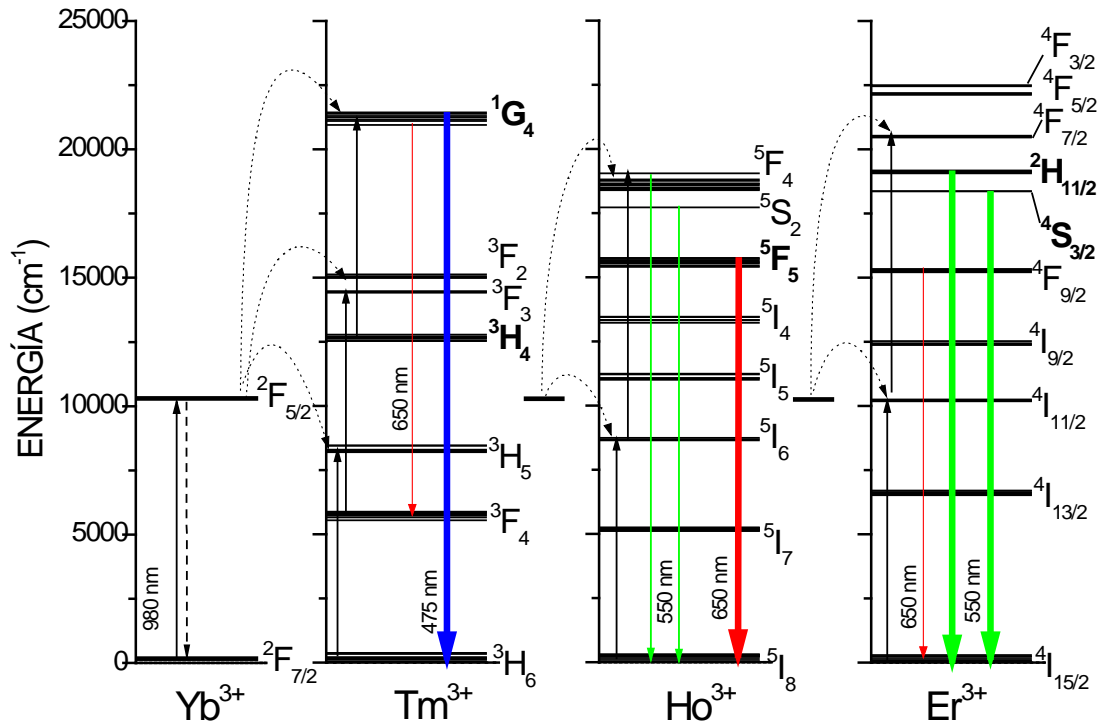


Figura 2.7. Esquema de los niveles de energía de las configuraciones electrónicas de Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} y Er^{3+} y posibles procesos de absorción desde estados excitados y transferencia de energía.

En la actualidad los procesos de *upconversion* en lantánidos trivalentes con electrones $4f$ se han estudiado de manera extensa y más recientemente también en iones actínidos con electrones $5f$ (U^{3+} y U^{4+}) y en metales de transición con electrones $3d$ (Ti^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} y Mn^{2+} entre otros) si bien en este caso los procesos sólo son eficientes a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente. Auzel ha realizado un resumen sistemático de la situación del campo en el año 2004.³⁸ En el contexto de este trabajo de tesis doctoral los iones de mayor interés son los lantánidos trivalentes asociados con los fenómenos de transferencia de energía desde el Yb^{3+} a los iones Ho^{3+} , Er^{3+} y Tm^{3+} . La Figura 2.7 muestra los niveles energéticos de estos iones potencialmente implicados en los procesos de *upconversion*.

a) **Yb-Ho.** Típicamente la excitación del Yb^{3+} se produce con luz de 980 nm mediante la transición $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$. La energía trasferida desde el sensibilizador a los activadores permite diversas emisiones en la región visible. En el caso del Ho^{3+} ejemplos típicos de *upconversion* se han encontrado en la matriz $YVO_4:5at\%Yb:0.5at\%Ho$, donde se ha observado emisión roja asociada a la transición $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ y mucho más débilmente emisión verde asociada a la transición $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$.³⁹ Una situación similar se encuentra en numerosos sólidos codopados con Yb y Ho, si bien la relación de intensidades de emisión verde/rojo depende marcadamente de las concentraciones relativas de dopantes. La emisión verde se favorece con concentraciones bajas de dopantes, lo que lleva a la idea de que la emisión desde 5S_2 se produce mediante absorción multifotónica en el propio Ho, mientras que la emisión desde 5F_5 se estimula mediante procesos ETU desde el Yb. Ejemplos de estas emisiones pueden encontrarse en monocristales de $8at\%Yb:4at\%Ho:NaGd(WO_4)_2$,⁴⁰ $Yb:Ho:YAl_3(BO_3)_4$,⁴¹ y en vidrios $YF_3-BaF_2-Ba(PO_3)_2$.⁴²

b) **Yb-Er.** Los procesos de *upconversion* se reportaron por primera vez en Er^{3+} ,²⁵ y desde entonces estas propiedades han sido estudiadas exhaustivamente tanto en sólidos dopados sólo con Er como en los sensibilizados con Yb^{3+} . Aunque la transición $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ del Er^{3+} absorbe próxima a 980 nm (longitud de onda de interés por ser característica de emisión de diodos láser de InGaAs), su sección eficaz de absorción (por ejemplo $<2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ en YAG a 300 K⁴³) es pequeña en comparación a la del Yb^{3+} a esa misma longitud de onda ($7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ en YAG a 300 K). Limitándonos al último caso, la emisión $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ del Yb^{3+} es resonante con la absorción $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ del Er^{3+} , y en consecuencia la transferencia de energía entre ambos iones es favorable

cuando se reduce su distancia. Dado que el Er^{3+} sufre marcados efectos de *quenching* de su luminiscencia por concentración, la estrategia más favorable para conseguir buen rendimiento luminiscente por *upconversion* en este sistema es mantener la concentración de Er^{3+} en valores próximos al 1 at% y aumentar la concentración de Yb^{3+} . La absorción de fotones de 980 nm por el estado $^4\text{I}_{11/2}$ del Er^{3+} puebla su nivel $^4\text{F}_{7/2}$ y mediante emisión multifonónica se pueblan sus multipletes $^2\text{H}_{11/2}$ y $^4\text{S}_{3/2}$, los electrones en estos niveles se relajan mediante emisiones radiativas al estado fundamental emitiendo fotones próximos a 520 y 550 nm, respectivamente. En consecuencia el proceso de *upconversion* puede entenderse como una excitación consecutiva de dos fotones, siendo el primer paso inducido por transferencia de energía. Adicionalmente, en estos mismos sistemas se puede observar una emisión roja resultado de la relajación multifotónica del multiplete $^4\text{S}_{3/2}$ al $^4\text{F}_{9/2}$ y la posterior transición radiativa al estado fundamental, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Ejemplos de estas situaciones se han estudiado en diversos monocristales, sólidos en polvo y cerámicas 1at% Er:3at% Yb: YLiF_4 ,⁴⁴ 2at% Er:18at% Yb: NaYF_4 ,⁴⁵ 2at% Er:2-7at% Yb: $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$,⁴⁶ y también en vidrios.^{47,48,49} Más recientemente los estudios relativos a este sistema se concentran en sistemas nanoparticulados, en especial en nanopartículas de $\beta\text{-NaYF}_4$ cuyos usos se describirán posteriormente.

c) **Yb-Tm.** A concentraciones bajas de Tm^{3+} los fenómenos de *upconversion* pueden excitarse mediante absorción consecutiva de tres fotones de longitud de onda 1200 nm ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$) o mediante la absorción de dos fotones de 800 nm ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$, des-excitación multifonónica a $^3\text{H}_5$ y absorción $^3\text{H}_5 \rightarrow ^1\text{G}_4$). Este último proceso es poco eficiente debido a la relajación multifonónica eficiente de $^3\text{H}_5$ a $^3\text{F}_4$.

Una característica peculiar de la distribución de niveles de energía del Tm^{3+} es que el *gap* entre el nivel fundamental ($^3\text{H}_6$) y el primer excitado ($^3\text{F}_4$) es muy similar al existente entre éste último y el multiplete $^3\text{H}_4$. Este hecho facilita un proceso de relajación cruzada entre dos iones Tm^{3+} próximos, que será eficiente cuando la concentración de Tm^{3+} aumenta. En este proceso un ión es inicialmente excitado con luz de 800 nm mediante la transición $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$, la relajación electrónica del multiplete $^3\text{H}_4$ ocurre de manera no radiativa transfiriendo aproximadamente la mitad de su energía al ión vecino en el estado fundamental, y en consecuencia la situación final consiste en dos iones excitados en el multiplete $^3\text{F}_4$. Esta situación es ventajosa para la emisión láser convencional del Tm^{3+} en 2 μm , pero no facilita el proceso de *upconversion* ya que

desde 3F_4 no existe ninguna transición resonante con la energía correspondiente a la luz de 800 nm.

La sensibilización con Yb^{3+} y la excitación con luz de 980 nm permiten un proceso de *upconversion* más eficiente que los descritos anteriormente. La transferencia de energía de Yb^{3+} en $^2F_{5/2}$ a Tm^{3+} en 3H_5 , y la posterior relajación a 3F_4 permite poblar eficientemente este último nivel. La absorción consecutiva de dos fotones también de 980 nm ($^3F_4 \rightarrow ^3F_2$, relajación multifonónica a 3H_4 , y absorción $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$) puebla el nivel 1G_4 , que decae radiativamente al fundamental ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) emitiendo luz azul.

2.3 Aplicaciones tecnológicas de los fenómenos de *upconversion*

A continuación describiremos brevemente diversas aplicaciones de los procesos de *upconversion*.

2.3.1 Láseres bombeados por *up-conversión*

Los fenómenos de *upconversion* son indeseables en los procesos láser convencionales, ya que suponen pérdidas para los niveles que requieren inversión de población electrónica. Clásicamente, la inversión de población necesaria para la amplificación de luz mediante emisión estimulada en láseres de estado sólido se conseguía mediante excitación óptica con luz de alta energía (ultravioleta-violeta-azul-verde) proveniente de lámparas de descarga en gases. Este proceso es poco eficiente desde el punto de vista energético debido a las pérdidas de conversión de energía eléctrica en energía óptica y a que gran parte de la luz emitida por la lámpara no es absorbida por el ión láser. Con la llegada de los láseres de diodo el concepto de bombeo óptico en láseres de estado sólido se transformó radicalmente. Los láseres de diodos se seleccionan de manera que exciten directamente las transiciones del ión, y por tanto la energía óptica se aprovecha de manera muy eficiente. Los láseres de diodo están basados en uniones *pn* en materiales semiconductores. Los materiales que han mostrado robustez suficiente para el desarrollo de láseres de diodo de potencia (decenas y centenas de vatios de luz emitida) son los basados en las aleaciones de AlGaAs e InGaAs. Las emisiones de estos diodos ocurren a longitudes de onda próximas a 800 y 980 nm, respectivamente, y por ello sólo podrían utilizarse para el bombeo de un número limitado de transiciones de lantánidos, por ejemplo, la transición $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ del Tm^{3+} o la transición $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ del Yb^{3+} . No obstante, este último ión es muy utilizado para excitar otros iones mediante procesos ETU. Basados en estos principios se han demostrado láseres operativos a temperatura

ambiente tanto en monocristales como en fibras ópticas. Las referencias 50 y 51 resumen buena parte del trabajo realizado antes del año 2000. El mayor esfuerzo se ha realizado con Er^{3+} , tanto mediante excitación directa en 800 nm, como mediante la sensibilización con Yb^{3+} y excitación en 980 nm. Los monocristales que han permitido operación a temperatura ambiente y emisión en ≈ 550 nm son el YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) y el YALO (YAlO_3).⁵² En fibras ópticas los procesos de *upconversion* en Pr^{3+} son ampliamente utilizados para generar emisión roja^{53,54,55} y en general los procesos de transferencia de energía y *upconversion* en el sistema Yb-Pr han sido extensamente estudiados en vidrios,^{56,57,58,59,60} en haluros monocristalinos,^{61,62} y en algunos óxidos.^{63,64,65}

2.3.2. Aplicaciones en biomedicina y formación de imágenes

En biomedicina se están investigando maneras de localizar células tumorales de manera sencilla y eficaz. Las técnicas de imagen actuales están basadas en materiales luminiscentes orgánicos y en *quantum dots* semiconductores mediante procesos de excitación en el IR de dos fotones. Como alternativa, las nanopartículas con activadores Ln^{3+} capaces de emitir luz visible por *upconversion* (UCNPs) ofrecen importantes ventajas sobre los sistemas anteriores, específicamente vidas medias de fluorescencia más largas, baja toxicidad, y mayores resistencias al blanqueo y a la degradación⁶⁶ que los colorantes orgánicos y proteínas fluorescentes, y además minimizan tanto la autofluorescencia de fondo en tejidos biológicos como la atenuación de la emisión visible, permitiendo una mayor profundidad de penetración en la exploración del tejido.

Para formar las imágenes *in vivo* se utilizan estas UCNPs como marcadores biológicos, con el fin de obtener un diagnóstico rápido y eficaz de células tumorales. Los procesos de fluorescencia y de fosforescencia son muy útiles para la creación de imágenes *in vivo*. Para ello el material que se introduce en el organismo no debe ser tóxico, debe poderse dispersar en agua y ser biocompatible con las moléculas a las que debe unirse. Para dotar de estas propiedades a las UCNPs el primer paso es la modificación de su superficie con una capa protectora, que debe proporcionar la adecuada dispersión de las mismas en un medio acuoso, evitando asimismo su toxicidad, y sirviendo además para facilitar la unión covalente (anclaje) con los grupos funcionales que interaccionarán con las células (biofuncionalización).

A continuación se van a esbozar algunas de las diferentes estrategias de síntesis que se están usando actualmente para modificar la superficie de las UCNPs hidrófobas, de forma que sea posible su transferencia al medio hidrofílico y su posterior bioconjugación.

1) Sin agentes silano

La Figura 2.8 muestra el esquema de las tres aproximaciones más usuales para modificar y funcionalizar la superficie de las UCNPs. El primero (Figura 2.8a) consiste en modificar químicamente la nanopartícula con un ligando; el segundo (Figura 2.8b) se centra en recubrir la nanopartícula con un polímero, para a continuación biofuncionalizarla; y el tercer método (Figura 2.8c) consiste en recubrir la nanopartícula con dos capas de protección, normalmente de distintos polímeros y posteriormente biofuncionalizarla.

Uno de los agentes de recubrimiento más usados es el ácido oleico, Figura 2.8a. El proceso consiste en realizar una reacción solvotermal que recubra la nanopartícula con ácido oleico, que después puede ser reemplazado por grupos citrato hidrofílicos.

Otros reactivos comúnmente usados son los polímeros (por ejemplo, ácido poliacrílico o polietilenimina (PEI)). El PEI puede ser modificado con una síntesis hidrotermal, y como contiene grupos amino libres puede enlazarse a proteínas u otras biomoléculas. Este método corresponde a la Figura 2.8b.

El tercer método para la modificación de la superficie es el denominado de adsorción “capa a capa”, Figura 2.8c. Normalmente se recubre la superficie de polielectrolitos cargados, que se unen electrostáticamente. Por ejemplo, el cloruro hidratado de polialilamina está cargado positivamente, y se une secuencialmente sobre la superficie de la nanopartícula con el polisulfonato sódico de estireno, cargado negativamente, formándose una capa estable aminofuncionalizada. Estas nanopartículas pueden unirse a biotinas u oligonucleótidos.

La nanopartícula se unirá a un tipo determinado de biomolécula en función de la naturaleza del ligando de la cadena hidrocarbonada usada. Por ejemplo, la modificación con grupos carboxilo permite el acoplamiento con biomoléculas que contienen grupos amino, como proteínas u oligómeros; esta unión se realiza a través de la química de las carboimidias. Los oligonucleótidos disulfuro modificados pueden unirse con nanopartículas tiolfuncionalizadas a través de la química del acoplamiento disulfuro.

Las nanopartículas con grupos amino pueden unirse con una amplia variedad de entidades amino-reactivas.⁶⁸

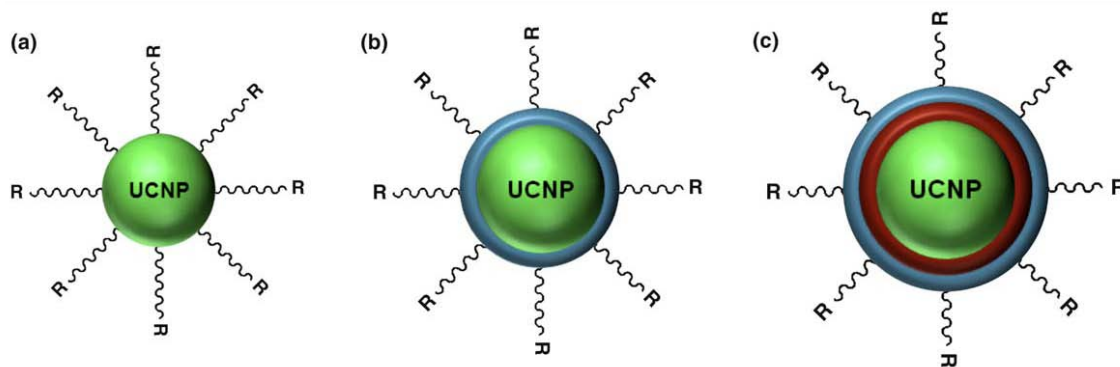


Figura 2.8. Tipos de modificación superficial de una nanopartícula luminiscente con un ligando R: a) modificación química. b) Recubrimiento con un polímero. c) Modificación con dos tipos de polímeros (técnica “capa a capa”).

2) Con reactivos silano

Esta técnica se basa en recubrir las UCNP con una capa de protección de espesor controlado, que además preservará y en algún caso incluso mejorará las propiedades luminiscentes. Normalmente este recubrimiento se realiza con tetraetoxisilano (TEOS, véase la descripción detallada de las reacciones de silanización en el Capítulo 3, sección 3.5.1). La capa protectora de SiO_2 es una plataforma muy adecuada sobre el que cabe biofuncionalizar la nanopartícula para abordar los ensayos como marcadores fluorescentes en el visible, en sistemas biológicos. La Figura 2.9 muestra el esquema de este tipo de proceso de encapsulación y funcionalización de la superficie de UCNP.

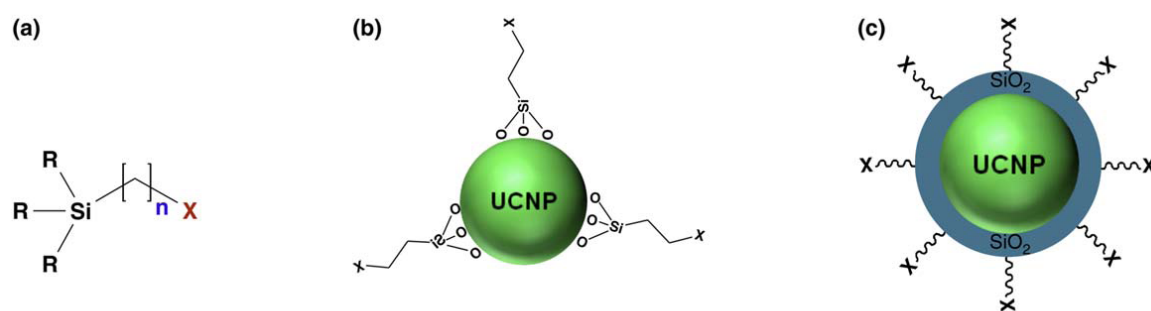


Figura 2.9. a) Estructura típica para la funcionalización de superficies oxídicas con reactivos silano, X simboliza el grupo funcional y R el grupo hidrolizable. b) Funcionalización directa usando un silano modificado. c) Recubrimiento con una capa de SiO_2 y funcionalización de la superficie.

También se usan frecuentemente los aminosilanos, ya que las UCNP aminomodificadas pueden bioconjugarse y después unirse covalentemente con biotinas,

péptidos, proteínas, anticuerpos y ADN. La Figura 2.10a muestra las rutas de bioconjugación más comunes, que utilizan reactivos de cadenas hidrocarbonadas con grupos amino, tiol o carboxilo en sus extremos, sobre UCNPs recubiertas con capas que llevan grupos amino terminales, y la Figura 2.10b recoge un diagrama con diferentes aproximaciones de funcionalización que se aplican en UCNPs, dirigidas a una aplicación terapéutica o como marcadores visibles de las mismas.⁶⁷

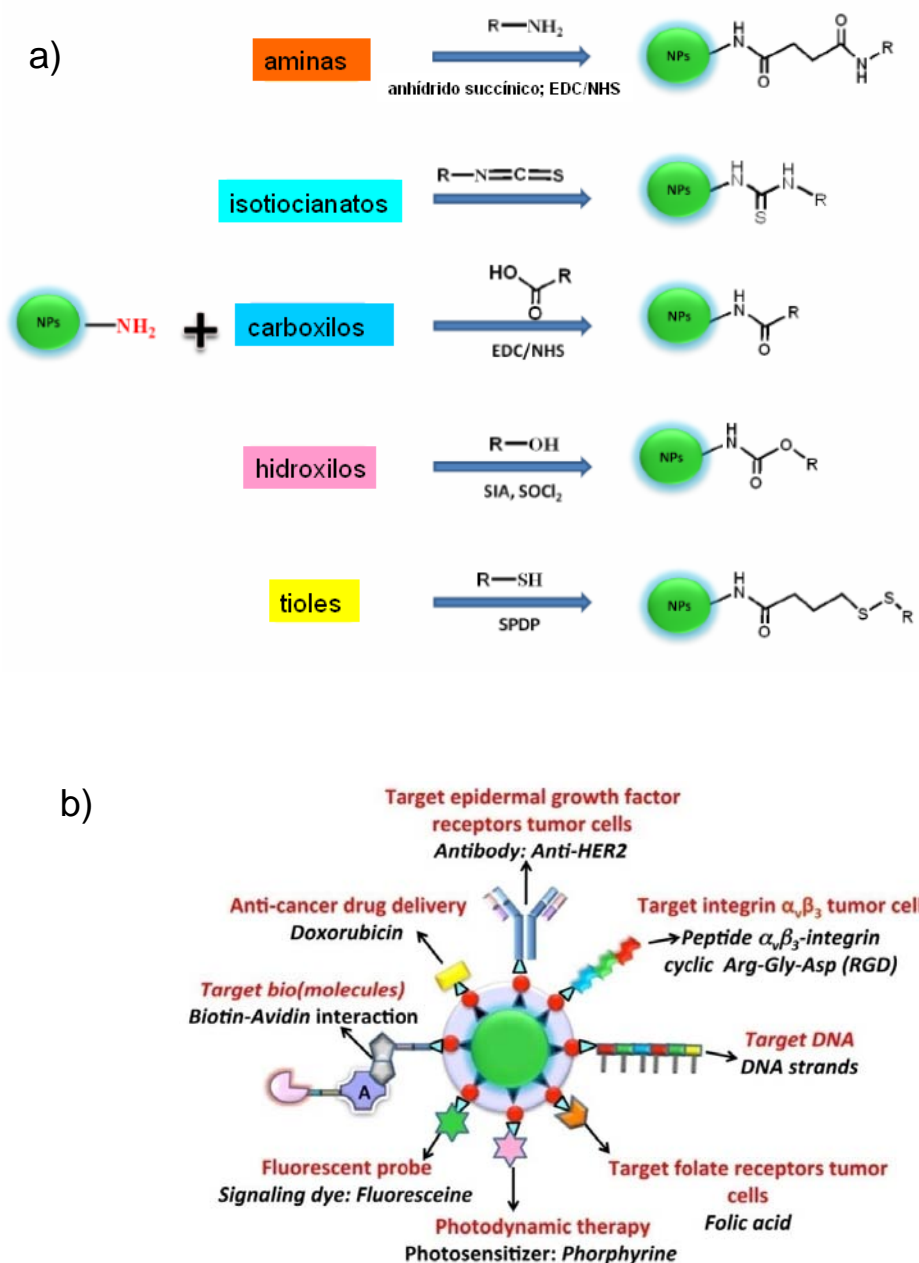


Figura 2.10. a) Esquemas de bioconjugación para la unión de biomoléculas (R) con diferentes sitios diana (aminas, isocianatos, carboxilos, hidroxilos, tioles), sobre la superficie de una nanopartícula luminiscente recubierta con una capa protectora con grupos amino. Los reactivos usados son hidrócloruro de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carboimida (EDC), éster succinimidil (NHS), yodo acetato de succinimidil (SIA), n-succinimidil-3 (-2 pirilditio)-propionato (SPDP). b) Esquema propuesto por Naccache y *col.*⁶⁷ para mostrar las aproximaciones de funcionalización que se aplican en UCNPs, dirigidas a una aplicación terapéutica o como marcadores visibles de las mismas.⁶⁷

Una vez de sintetizado, el marcador biológico debe introducirse en un organismo para que se una a las células tumorales, y poder localizar donde se encuentran las células cancerígenas a través de bioimágenes. Para realizar estas pruebas de bioimagen se irradia al ratón, al que previamente se le ha producido el tumor, con un láser de baja densidad de potencia, y la luz visible generada localiza las zonas dónde se sitúan el tumor. Para la adquisición de las imágenes estáticas la emisión originada por *upconversion* es lo suficientemente brillante para emitir una imagen en tiempo real y proporcionar un diagnóstico *in vivo*, véase el ejemplo que muestra la Figura 2.11.⁶⁸

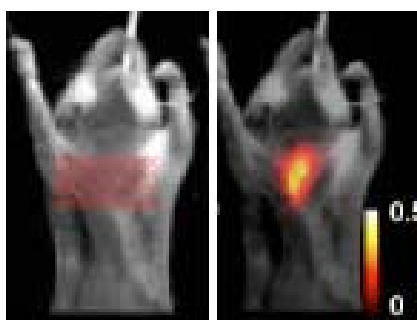


Figura 2.11. Imágenes de un ratón con un capilar insertado en el esófago. El tubo se ha llenado de nanopartículas que muestran *upconversion* bajo excitación a 980 nm. Pueden observarse las señales de fluorescencia obtenidas.

La Figura 2.12 muestra el uso de nanopartículas de Ho, Yb:GdVO₄ recubiertas con SiO₂, que muestran *upconversion* en naranja, y de Er, Yb:GdVO₄ recubiertas con SiO₂, con *upconversion* en verde, para el estudio de células.⁶⁹

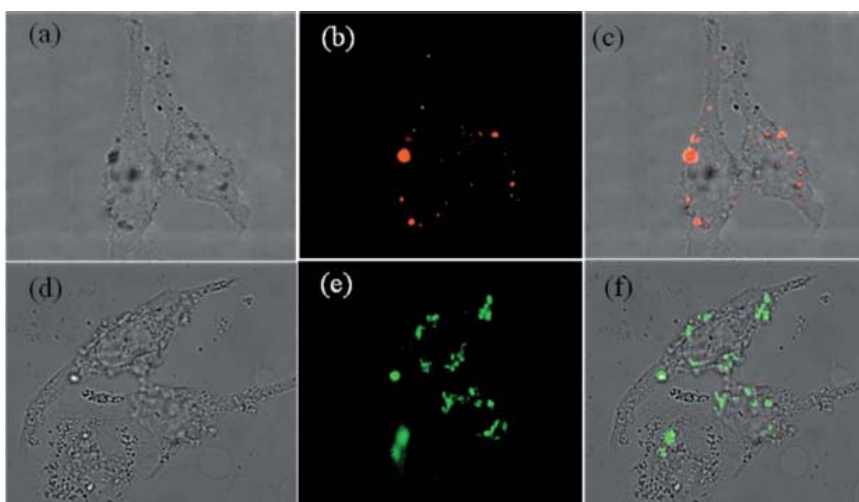


Figura 2.12. Imágenes generadas por a) y d) campo óptico brillante; b) y e) Fluorescencia de *upconversion* de células HeLa marcadas con nanopartículas de Ho, Yb:GdVO₄ recubiertas con SiO₂, y de Er, Yb:GdVO₄ recubiertas con SiO₂, respectivamente; c) y f) Superposición de ambas imágenes.

2.3.3. Aplicaciones energéticas y medioambientales

El previsible agotamiento de los combustibles fósiles junto al incremento de la concentración de CO₂ atmosférico causado por la combustión de hidrocarburos y materias orgánicas ha puesto de manifiesto la necesidad urgente de desarrollar fuentes alternativas de energía y su uso más racional. En este contexto los procesos de *upconversion* han encontrado dos nichos de potencial aplicación en el desarrollo de fuentes de luz blanca, y en la mejora de las células solares fotovoltaicas, si bien en ambos casos los desarrollos son aún incipientes. A continuación describiremos brevemente los principios y viabilidad ambas aplicaciones.

2.3.3.1 Generación de luz blanca

La luz blanca se consigue generalmente mediante la combinación de tres colores básicos: azul, verde y rojo. En la sección 4.4 del Capítulo 4 se dan más detalles de la naturaleza del color y su caracterización. La generación de luz blanca se ha conseguido tradicionalmente mediante la excitación de gases (Hg a baja presión) con descargas eléctricas, lo que produce principalmente emisiones ultravioletas (185 y 254 nm para Hg). Esta luz es absorbida por diversos centelleadores y convertida mediante procesos de fluorescencia (*down-conversion*) a luz visible. Generalmente se utilizan centelleadores de Tb³⁺, Ce³⁺:LaPO₄ para generar luz azul y verde, y de Eu³⁺:Y₂O₃ para generar luz roja. La aparición de los diodos de GaN con emisión azul potenció el desarrollo de nuevas fuentes de luz blanca que utilizan como canal azul la propia emisión del diodo y centelleadores para la generación de los canales verde y rojo de luz, siendo el proceso de conversión nuevamente del tipo *down-conversion*.

Los procesos de *upconversion* permiten un diseño alternativo de las fuentes de luz blanca basado en la emisión de diodos infrarrojos cuyo coste es significativamente inferior al de los diodos de GaN, si bien en este caso es necesario generar los tres colores básicos por *upconversion*. Tal como se ha descrito en la sección 2.2, la absorción de la excitación se realiza prioritariamente mediante Yb³⁺ (980 nm) que transfiere la energía de manera resonante a otros lantánidos. El canal azul se basa en la emisión de Tm³⁺. El canal verde puede generarse eficientemente con Er³⁺, aunque también el Ho³⁺ contribuye en esta región. La mayor dificultad consiste en generar color rojo de manera eficiente. Esto se consigue aumentando la concentración de Yb³⁺ respecto a Ho³⁺, lo que favorece la emisión roja ⁵F₅→⁵I₈ respecto a la verde

$^5S_2 + ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$, ambas de Ho^{3+} .⁷⁰ De manera similar el aumento de la concentración de Yb^{3+} inhibe la emisión $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ verde del Er^{3+} en favor de su emisión roja $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.⁷¹

Usualmente la emisión de luz blanca por *upconversion* se ha demostrado incorporando todos los lantánidos en una única matriz transparente, tanto en vidrios como en los diversos óxidos y fluoruros descritos en la Tabla 2.2, aunque para este fin también se han utilizado mezclas de diferentes matrices transparentes con distintos dopajes, lo que permite mayor versatilidad a la hora de optimizar las coordenadas de color.⁷² Conviene hacer notar que el ajuste fino del color no sólo depende de la composición de los compuestos, sino que también depende de las condiciones de la excitación, de manera que cada composición presenta un rango de sintonía de color en función de la densidad de potencia de excitación.

Aunque la combinación Yb-Tm-Ho es la utilizada más frecuentemente para la generación de luz blanca, en la literatura se han encontrado algunos trabajos relacionados con la emisión de los sistemas Yb-Pr-Er y Nd-Yb-Tm-Ho, véase Tabla 2.2, en este último caso excitado a través del Nd en 808 nm.

Tabla 2.2. Composiciones y coordenadas de color CIE 1931 (x, y) de algunas demostraciones de luz blanca obtenidas por *upconversion* tras la excitación del Yb^{3+} con luz de 980 nm, o de Nd en 808 nm.

	Yb mol%	Tm mol%	Ho mol%	Er mol%	x, y	Ref
Vidrio: $75\text{TeO}_2 - (15-x-y-z)\text{ZnO} - 10\text{NaO} - x\text{Yb}_2\text{O}_3 - y\text{Ho}_2\text{O}_3 - z\text{Tm}_2\text{O}_3$	2.5	0.2	0.01		0.32, 0.33	73
$\text{NaY}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{Ho}_z\text{F}_4$ 5% NPs en 95% SiO_2 vítreo	0.3	0.1	0.025		0.33, 0.33	74
$\beta\text{-NaLu}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{Ho}_z\text{Er}_t\text{F}_4$	34	2		2%	0.355, 0.336	75
$\text{Gd}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{Ho}_z\text{VO}_4$	22	1	1.8		0.34, 0.32	76
$\text{CaMoO}_4:\text{Yb}:\text{Tm}:\text{Ho}$	16	0.5	0.5		0.328, 0.337	77
$\text{Y}_{2-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{Ho}_z\text{SiO}_5$	5	0.4	0.1		0.333, 0.319	78
$\text{KLu}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{Ho}_z(\text{WO}_4)_2$	1.1	0.9	0.7		$\approx 0.33, 0.32$	79
	Yb mol%	Pr mol%		Er mol%		
Vidrio: $(100-x-y-z)\text{TeO}_2 - 20\text{BaF}_2 - x\text{Yb}_2\text{O}_3 - y\text{Pr}_6\text{O}_{11} - z\text{Er}_2\text{O}_3$	2	0.06		0.02	$\approx 0.31, 0.34$	80
	Nd mol%	Yb mol%	Tm mol%	Ho mol%		
Vidrio cerámico: $28\text{SiO}_2 - 17\text{Al}_2\text{O}_3 - 28\text{PbF}_2 - 22\text{CdF}_2 - (4.9-x-y-z)\text{GdF}_3 - 0.1\text{NdF}_3 - x\text{YbF}_3 - y\text{HoF}_3 - z\text{TmF}_3$	0.1	0.5	0.1	0.05	0.321, 0.310	81

2.3.3.2 Aplicaciones fotovoltaicas

Un trabajo reciente ha revisado la situación de desarrollo de células fotovoltaicas incorporando materiales para aprovechar la parte del espectro solar transmitida por las células.⁸² Las células solares fotovoltaicas se basan en la absorción de fotones de la radiación solar en una unión *pn* y su conversión en pares electrón-hueco que son separados por el potencial de la unión creando de este modo una corriente eléctrica. La radiación solar tiene la forma del espectro de cuerpo negro con una temperatura aproximada de 5800 K (máximo en aproximadamente 500 nm), si bien sobre la superficie de la Tierra su apariencia no es continua debido a la absorción selectiva de los gases atmosféricos. En particular la región ultravioleta está fuertemente absorbida por el ozono y el espectro solar presenta diversos mínimos de transmisión asociados a la absorción del agua y otras moléculas simples. A efectos de generación fotovoltaica, la parte útil del espectro solar es aquella que es absorbida por el material fotoactivo de la célula.

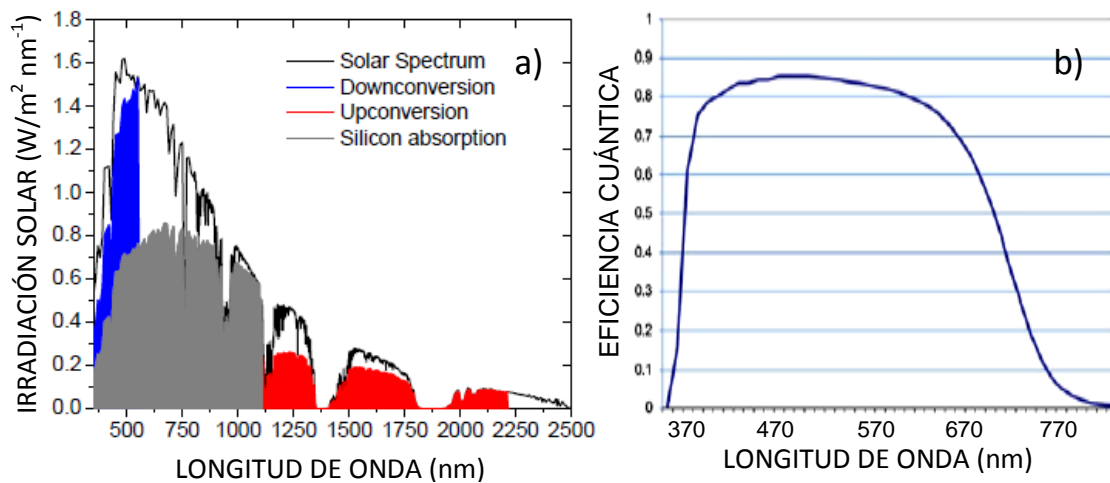


Figura 2.13. a) Comparación del espectro de la emisión solar sobre la superficie terrestre con la absorción del silicio monocristalino y rango útil de absorción para generar *upconversion*. b) Rango de absorción de las células de silicio amorfo.

Las células fotovoltaicas más comunes son las basadas en silicio monocristalino (c-Si) o policristalino (p-Si). Este tipo de silicio posee un *gap* de energía de 1.12 eV y en consecuencia absorbe eficientemente desde 350 nm a 1100 nm, sin embargo transmite la parte infrarroja de la radiación solar con longitudes de onda mayores a ≈ 1100 nm y por tanto esta parte del espectro no es aprovechable a efectos fotovoltaicos, ver Figura 2.13a. La propuesta consiste en integrar en la cara posterior de la célula un material que

mediante *upconversion* transforme los fotones IR en fotones visibles que sean absorbidos por la célula. Esta propuesta parece en principio viable, aunque implica cierta complicación en el diseño y fabricación de las células, en particular las células deben ser bifaciales, esto es, el electrodo de la cara posterior de la célula debe ser transparente (típicamente ZnO:Al), y además hay que integrar un difusor blanco para reflejar los fotones visibles emitidos por la capa con *upconversion* hacia la unión de la célula. Debido al *gap* del silicio mono o policristalino para esta aplicación se necesitan materiales excitables en la región $\lambda > 1100$ nm. Los materiales que generan *upconversion* y son excitables a estas longitudes de onda se reducen a algunos lantánidos, y el efecto es poco eficiente. Algunos ejemplos de estas transiciones son: a) $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$ Ho^{3+} con absorción en 1150-1200 nm, y su transferencia a Yb^{3+} y a estados excitados del Ho^{3+} , dando lugar a diversas emisiones entre 500 y 1000 nm.⁸³ b) La absorción $^4I_{13/2}$ del Er^{3+} con excitación en 1520 nm, que da lugar a emisiones verdes y rojas.⁸⁴ c) la $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}, ^2E_g$ del Re^{4+} con excitación en 1100 nm y emisión en 700 nm,⁸⁵ si bien la eficiencia del proceso es realmente pequeña. Como alternativa a esta situación se ha propuesto⁸⁶ la incorporación de una capa de puntos cuánticos de PbS capaz de absorber una banda ancha de energía IR y re-emitir luz en 1520 nm, esta luz es absorbida por el Er^{3+} y puede generar luz verde mediante *upconversion*, siendo la transferencia entre los puntos cuánticos y el Er^{3+} de tipo radiativo.

Existen, no obstante, células fotovoltaicas con mayor *gap* de energía, para las cuales la conversión de la longitud de onda de los fotones no absorbidos por la célula es más importante. El caso más interesante son las células de silicio amorfo (a-Si) que se fabrican en forma de lámina delgada con espesores de unos 500 nm. Este tipo de silicio presenta transición directa pero su *gap* de energía es 1.8 eV, en consecuencia es transparente para fotones con longitud de onda mayor de 700 nm. El otro caso donde los procesos de *upconversion* pueden tener un impacto importante en la mejora de la eficiencia lo constituyen las células de GaAs, que son utilizadas en satélites debido a su alta eficiencia, si bien su *gap* de energía es 1.43 eV y por tanto transmiten los fotones con longitud de onda mayor de 870 nm. Los materiales que presentan *upconversion* de manera eficiente, por ejemplo los sistemas activados con Er^{3+} y sensibilizados con Yb^{3+} se adaptan bien a las necesidades de conversión de estas células.

Para estas aplicaciones se han propuesto tres grandes grupos de materiales.⁸⁷ Por un lado los colorantes, si bien sólo funcionan eficientemente en disolución debido a que

las moléculas requieren movilidad para interactuar entre ellas, por otro los complejos orgánicos o metal orgánicos,^{88,89} que poseen un estado singlete de alta energía y otro triplete de energía menor y larga vida media. La transferencia de energía entre los estados tripletes de dos complejos (activador y sensibilizador) puebla el estado singlete de uno de ellos, y de esta manera pueden generar fotones de alta energía. No obstante, el desplazamiento anti-Stokes (la diferencia de energía entre los estados singletes del sensibilizador y el activador) característico de estos materiales es pequeño, ya que se excitan en 600-700 nm y la emisión de *upconversion* tiene lugar hacia 500 nm, y en consecuencia se adaptan mal a las necesidades de las células solares. El último grupo lo constituyen los sistemas basados en lantánidos, que han sido descritos ampliamente a lo largo de este Capítulo.

Recientemente se ha realizado una nueva propuesta consistente en utilizar el campo eléctrico de la resonancia de los plasmones de nanopartículas metálicas a fin de aumentar las probabilidades de transición de los lantánidos.⁹⁰ Debido al decaimiento exponencial del campo eléctrico del plasmón desde su superficie, para que el efecto sea eficiente se requiere que los lantánidos estén incorporados en pequeñas nanopartículas <10 nm, ya que el campo resonante del plasmón no penetra eficientemente las partículas de mayor tamaño.

Un aspecto que no se discute de manera clara en la literatura es la necesidad de concentración de la luz solar. Limitándonos al caso más común de un sistema 2% Er: 20% Yb:NaYF₄, cuya máxima eficiencia de conversión ($\approx 2-4\%$) corresponde a una densidad de potencia de excitación de 20 W/cm²,⁹¹ y habida cuenta que el ancho espectral de la absorción del Yb³⁺ es inferior a 100 nm y que la densidad de irradiación solar en 980 nm es inferior a 1 W/m² nm⁻¹ (ver Figura 2.8a), resulta que la relación entre el área de la lente necesaria para concentrar la luz a la densidad de potencia antes citada y el área de la célula es 2000, esto es, el diámetro de la lente necesaria debería ser unas 45 veces mayor que el de la célula. Este requerimiento resulta poco atractivo desde el punto de vista de las aplicaciones.

2.3.4 Termometría

Aunque la temperatura es normalmente un parámetro importante de cualquier sistema su valor no siempre es fácilmente accesible. Un ejemplo lo constituyen los seres vivos en escalas submicrométricas, ya que este tamaño no permite el uso de termómetros

convencionales, ni su propia naturaleza permite una interacción invasiva. Por tanto se necesitan técnicas no invasivas, y preferentemente sin contacto (para no modificar la temperatura en sistemas minúsculos), que permitan el cálculo de la temperatura de manera fiable, en especial en el rango próximo a la temperatura ambiente, que es donde ocurre la vida.

Anteriormente se ha comentado que diversos parámetros espectroscópicos (intensidad, anchura espectral, posición espectral, distribución espectral de la energía fluorescente, vida media, etc.) dependen de la temperatura, bien sea debido a la distribución electrónica, a la dependencia de propiedades físicas del material (índice de refracción, dilatación, etc.), o al intercambio de fonones con la red. Cualquiera de estas propiedades espectroscópicas ofrece posibilidades como herramienta para la determinación de la temperatura en un sistema fluorescente. La fluorescencia puede ocurrir de manera intrínseca en el sistema, y también puede ser inducida mediante la introducción de sondas luminiscentes, tales como moléculas de colorantes orgánicos, y más recientemente las nanopartículas fluorescentes, que han aportado una solución al problema antes indicado. Un trabajo de revisión reciente aporta una visión general de las diferentes soluciones espectroscópicas ensayadas para la determinación de la temperatura.⁹²

Nos centraremos en la descripción de las variaciones de la intensidad espectral de *upconversion* inducidas por cambios en la temperatura (T) de un sistema de niveles de energía de lantánidos trivalentes. La Figura 2.14 muestra un esquema explicativo del mecanismo de estimación de la T basado en la evolución de la intensidad de las bandas de *upconversion* en UCNPs activadas con lantánidos trivalentes.

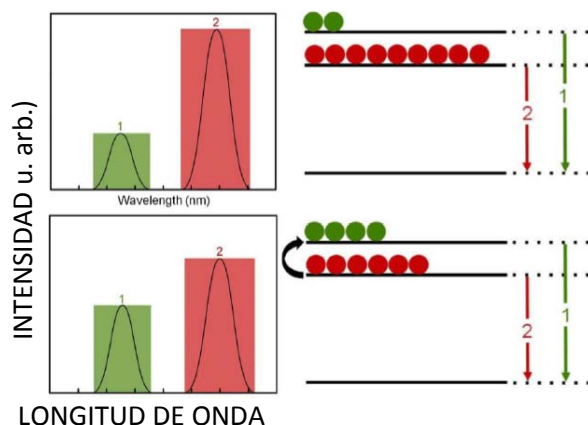


Figura 2.14. Mecanismo de estimación de la temperatura basado en la evolución de la población de los niveles de energía de los lantánidos trivalentes en UCNPs

La distribución de N electrones en un sistema de i niveles de energía está determinada por la distribución de Boltzmann:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i / k_B T}}{Z(T)} \quad \text{Ec. 2.6}$$

donde $N = \sum_i N_i$, siendo N_i la población electrónica del nivel i , y $Z(T) = \sum_i g_i e^{-E_i / k_B T}$ la función de partición del sistema, donde g_i es la degeneración de cada nivel, k_B es la constante de Boltzmann y E_i es la diferencia de energía de cada nivel respecto al más bajo. Como es bien sabido, la intensidad luminiscente de un nivel es proporcional a su población electrónica, $I = \phi N$.

A efectos de la determinación de la temperatura conviene simplificar el problema y limitarnos a dos niveles. Dado que para una temperatura dada el factor $N/Z(T)$ es constante, y suponiendo que la degeneración de todos los niveles es la misma, la relación de intensidad luminiscente de un sistema de dos niveles es

$$R = \frac{I_2}{I_1} = \frac{\phi_2 N_2}{\phi_1 N_1} = \frac{\phi_2}{\phi_1} e^{-(E_2 - E_1) / k_B T} = \frac{\phi_2}{\phi_1} e^{-\Delta E / k_B T} \quad \text{Ec. 2.7}$$

En consecuencia, la relación de la intensidad luminiscente entre dos niveles electrónicamente acoplados (con distancia energética del orden de $k_B T$, cientos de cm^{-1} alrededor de la temperatura ambiente) permite establecer la temperatura una vez conocido ΔE y el cociente ϕ_2 / ϕ_1 . El primero de estos parámetros puede obtenerse de los espectros de absorción óptica y el segundo puede deducirse de la medida a una temperatura conocida (300 K por ejemplo). Una vez conocidos estos dos parámetros la temperatura puede determinarse a partir de la medida de la relación de intensidades luminiscentes $R = I_2 / I_1$. La sensibilidad de la técnica se define con dR/dT , esto es, $R \Delta E / k_B T^2$. La sensibilidad de detección característica de esta técnica es de $10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Se han utilizado diversos lantánidos para el cálculo de la temperatura, en particular las transiciones $^4\text{F}_{3/2} + ^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ de Nd^{3+} ,⁹³ $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ de Tm^{3+} ,⁹⁴ $^4\text{F}_{9/2} + ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ de Dy^{3+} ,⁹⁵ $^5\text{D}_0 + ^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_6$ de Eu^{3+} ,⁹⁶ no obstante el paradigma de este tipo de aplicación son las emisiones verdes, $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, del Er^{3+} sensibilizadas a través del Yb^{3+} . Estas emisiones aparecen bien resueltas entre 520-530 nm, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, y 540-560 nm, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. El aumento de la temperatura favorece la emisión desde $^2\text{H}_{11/2}$. El proceso ha sido estudiado en diversos materiales,

monocristales,⁹⁷ vidrios,⁹⁸ y más recientemente en NPs.^{99,100} El estudio de las distribuciones de temperatura mediante el uso del microscopio confocal ha permitido la realización de mapas tridimensionales de la temperatura de diversos objetos, entre otros de cultivos celulares, así como el control de la temperatura celular,¹⁰¹ véase la Figura 2.15 que muestra el esquema del primer experimento con un nanotermómetro real por *upconversion* en células vivas.

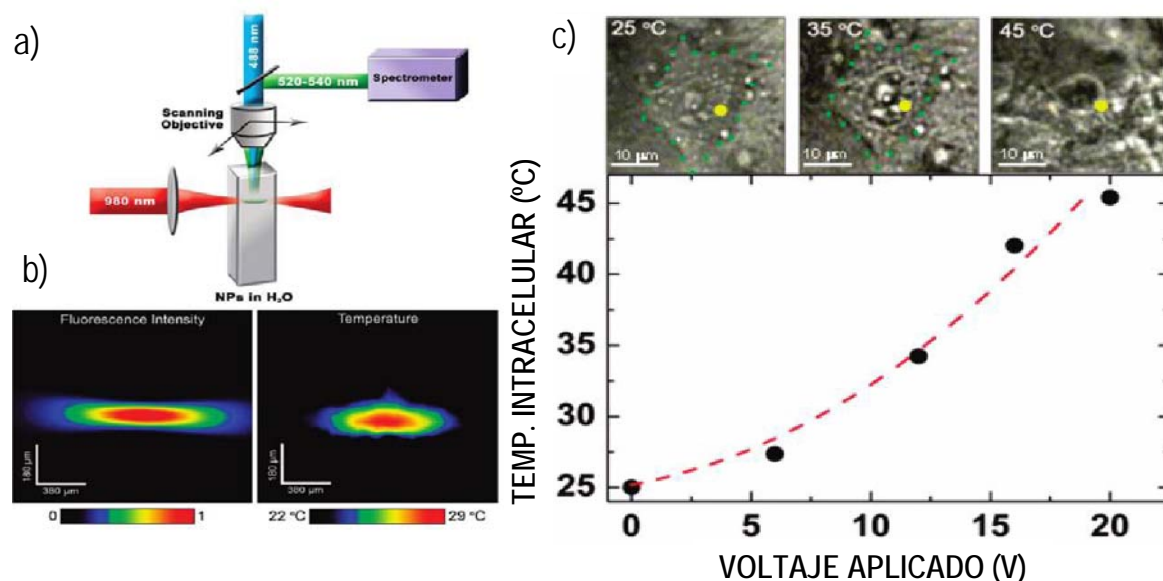


Figura 2.15. Imagen de la apoptosis de células cancerígenas HeLa, la temperatura en la célula se obtiene a partir de *upconversion* de NPs de NaYF₄:Er³⁺:Yb³⁺: a) Esquema utilizado en la monitorización del perfil de temperatura creado por calentamiento de la solución de las NPs de NaYF₄:Er³⁺:Yb³⁺, con excitación con un láser de diodo en 980 nm, y escaneado con un láser de Ar⁺ en 488 nm; b) izq. Imagen confocal de la luminiscencia visible por *upconversion*, y der. Imagen térmica del spot; c) Imágenes de una célula HeLa individual a diferentes temperaturas, y evolución de la temperatura de la célula HeLa como función del voltaje aplicado (el voltaje determina la temperatura de calentamiento de la superficie bajo las células. Publicado por F. Vetrone y cols.¹⁰¹

Referencias

-
- ¹ G. H. Diecke, "Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals", Wiley, New York, 1968.
- ² B. Henderson, G. F. Imbusch, "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", Clarendon Press, Oxford, 1989.
- ³ B. di Bartolo, "Optical interactions in solids", John Wiley & Sons, New York, 1968.
- ⁴ B. N. Figgis, "Introduction to ligand fields", Interscience Publisher, New York, 1966.
- ⁵ M. Inokuti, F. Hirayama, "Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence", *J. Chem. Phys.* **43** 1978-1989 (1965).
- ⁶ F. Auzel, "Multiphonon processes, cross-relaxation and upconversion in ion-activated solids, exemplified by minilaser materials", en *Radiationless Processes*, Editado por B. di Bartolo y V. Goldberg. Plenum Press, Nueva York, 1980.
- ⁷ W. T. Yao, S. H. Yu, "Recent advances in hydrothermal synthesis of low dimensional nanoarchitectures", *Int. J. Nanotech.* **4** 129-162 (2007).
- ⁸ M. Yoshimura, K. Byrappa, "Hydrothermal processing of materials: past, present and future", *J. Mater. Sci.* **43** 2085-2103 (2008).
- ⁹ H. Hayashi, Y. Hakuta, "Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water", *Materials* **3** 3794-3817 (2010).
- ¹⁰ W. Feng, L. D. Sun, Y. W. Zhang, C. H. Yan, "Synthesis and assembly of rare-earth nanostructures directed by the principle of coordination chemistry in solution-based process", *Coord. Chem. Rev.* **254** 1038-1053 (2010).
- ¹¹ Z. G. Yan, C.H. Yan, "Controlled synthesis of rare-earth nanostructures", *J. Mater. Chem.* **18** 5046-5059 (2008).
- ¹² J. Wang, Y. Xu, M. Hojamberdiev, Y. Cui, H. Liu, G. Zhu, "Optical properties of porous YVO₄:Ln (Ln= Dy³⁺ and Tm³⁺) nanoplates obtained by the chemical co-precipitation method", *J. Alloys & Comp.* **479** 772-776 (2009).
- ¹³ V. Petrykin, M. Kakihana, "Chemistry and applications of polymeric gel precursors. Pechini type polymeric gel method," Capítulo 4 en *Handbook of sol-gel science and technology*. Vol 1. Sol-gel processing. Editores: H. Kozuka. Kluwer Academic Publishers 2005.
- ¹⁴ H. Zeng, X. Du, S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. Yang, J. He, W. Cai, "Nanomaterials via laser ablation/irradiation in a liquid, A Review", *Adv. Funct. Mater.* **22** 1333-1353 (2012).
- ¹⁵ K. Hiromatsu, D. J. Hwang, C. P. Grigoropoulos, "Active glass nanoparticles by ultrafast laser pulses", *Micro & Nano Letters* **3** 121-124 (2008).

- ¹⁶ R. H. Page, K. I. Schaffers, P. A. Waide, J. B. Tassano, S. A. Payne, W. F. Krupke, W. K. Bischel, "Upconversion-pumped luminescence efficiency of rare-earth-doped hosts sensitized with trivalent ytterbium", *J. Opt. Soc. Am. B* **15** 996-1008 (1998).
- ¹⁷ J. C. Boyer, F. C. J. M. van Veggel, "Absolute quantum yield measurements of colloidal NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺ upconverting nanoparticles", *Nanoscale* **2** 1417-1419 (2010).
- ¹⁸ M. Haase, H. Schäfer, "Upconverting nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 5808-5829 (2011).
- ¹⁹ G. Liu, X. Chen, "Spectroscopic properties of lanthanides in nanomaterials," capítulo 233 en Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol 37. Editado por K. A. Gschneidner Jr. J. C. G. Bünzli y V. K. Pecharsky, Elsevier 2007.
- ²⁰ B. R. Judd, "Optical absorption intensities of rare-earth ions", *Phys. Rev.* **127** 750-761 (1962).
- ²¹ R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue, H. B. Yuan, "Dependence of fluorescence lifetimes of Y₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles on the surrounding medium", *Phys. Rev. B* **60** R14012 (1999).
- ²² G. S. Yi, G. M. Chow, "Water-soluble NaYF₄:Yb,Er(Tm)/NaYF₄/polymer core/shell nanoparticles with significant enhancement of upconversion fluorescence", *Chem Mater.* **19** 341-343 (2007).
- ²³ F. Tao, F. Pan, Z. J. Wang, W. L. Cai, L. Z. Yao, "Synthesis and photoluminescence properties of hexagonal Lanthanide(III)-doped NaYF₄ microprisms", *CrysEngComm.* **12** 4263-4267 (2010).
- ²⁴ N. Bloembergen, "Solid state infrared quantum counters", *Phys. Rev. Lett.* **2** 84-85 (1959).
- ²⁵ F. Auzel, C. R. Acad. Sci. (París) **262** 1016 (1966). Ver también: "Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer", *Proceedings IEEE* **61** 758 (1973).
- ²⁶ P. Goldner, F. Pellé, "Photon avalanche fluorescence and lasers", *Opt. Mat.* **5** 239-249 (1995).
- ²⁷ D. L. Dexter, "Cooperative optical absorption in solids", *Phys. Rev.* **126** 1962-1967 (1962).
- ²⁸ E. Dorman, "Concentration broadening and oscillator strengths in Pr-LaCl₃", *J. Chem. Phys.* **44** 2910-2917 (1966).
- ²⁹ E. Nakazawa, S. Shionoya, "Cooperative luminescence in YbPO₄", *Phys. Rev. Lett.* **25** 1710-1712 (1970).
- ³⁰ D. G. Deng, S. Q. Xu, R. Q. Bao, S. L. Zhao, B. L. Wang, H. P. Wang, H. D. Ju, "Blue cooperative upconversion in Yb³⁺-doped glass ceramic containing LiYF₄ nanocrystals", *J. Phys. D-Appl. Phys.* **42** N° 105111 (2009).
- ³¹ K. Xiao, Z. M. Yang, "Blue cooperative luminescence in Yb³⁺-doped barium gallogermanate glass excited at 976 nm", *J. Fluorescence* **16** 755-759 (2006).
- ³² F. Auzel, P. Goldner, "Towards rare-earth clustering control in doped glasses", *Opt. Mat.* **16** 93-103 (2001).
- ³³ W. Streck, A. Bednarkiewicz, P. J. Deren, "Power dependence of luminescence of Tb³⁺-doped KYb(WO₄)₂ crystal", *J. Lumin.* **92** 229-235 (2001).

- ³⁴ G. M. Salley, R. Valiente, H. Güdel, “Phonon assisted cooperative sensitization of Tb^{3+} in $SrCl_2:Yb,Tb$ ”, *J. Phys. Condens. Matter.* **14** 5461-5475 (2002).
- ³⁵ P. Goldner, B. Schaudel, M. Prassas, “Dependence of cooperative luminescence intensity on Yb^{3+} spatial distribution in crystals and glasses”, *Phys Rev. B* **65** N° 054103 (2002).
- ³⁶ M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, M. P. Hehlen, “Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems”, *Phys. Rev. B* **61** 3337 (2000).
- ³⁷ D. R. Gamelin, H. U. Güdel, “Upconversion processes in transition metal and rare earth metal systems”, *Topics in Current Chemistry* **214** pag. 1-57, Springer-Verlag, Berlin 2001.
- ³⁸ F. Auzel, “Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids”, *Chem. Rev.* **104** 139-173 (2004).
- ³⁹ W. Ryba-Romanovski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, “Conversion of infrared radiation into red emission in $YVO_4:Yb,Ho$ ”, *Appl. Phys. Lett.* **79** 3026-3028 (2001).
- ⁴⁰ H. Wang, C. Tu, Z. You, F. Yang, Y. Wei, Y. Wang, J. Li, Z. Zhu, G. Jia, X. Lu, “Conversion of infrared radiation into visible emission in $NaGd(WO_4)_2:Yb^{3+}:Ho^{3+}$ crystals”, *Appl. Phys. B* **88** 57-60 (2007).
- ⁴¹ J. Li, J. Y. Wang, H. Tan, X. F. Cheng, F. Song, H. J. Zhang, S. R. Zhao, “Growth and optical properties of $Ho,Yb: YAl_3(BO_3)_4$ crystal”, *J. Cryst. Growth* **256** 324-327 (2003).
- ⁴² B. Y. Lai, L. Feng, J. H. Zhang, J. Wang, Q. Su, “Multi-phonon-assisted relaxation and Yb^{3+} sensitized bright red-dominant upconversion luminescence of Ho^{3+} in $YF_3-BaF_2-Ba(PO_3)_2$ glass”, *Appl. Phys. B* **110** 101-110 (2013).
- ⁴³ D. K. Sardar, C. C. Russell, J. Gruber, T. H. Allik, “Absorption intensities and emission cross sections of principal intermanifold and inter-Stark transitions of $Er^{3+}(4f^{11})$ in polycrystalline ceramic garnet $Y_3Al_5O_{12}$ ”, *J. Appl. Phys.* **97** N° 123501 (2005).
- ⁴⁴ P. E. Möbert, E. Heumann, G. Huber, B. H. T. Chai, “Green Er^{3+} - $YLiF_4$ upconversion laser at 551 nm with Yb^{3+} codoping: a novel pumping scheme”, *Opt. Lett.* **22** 1412-1414 (1997).
- ⁴⁵ R. H. Page, K. I. Schaffers, P. A. Waide, J. B. Tassano, S. A. Payne, W. F. Krue, W. K. Bischel, “Upconversion-pumped luminescence efficiency of rare-earth-doped hosts sensitized with trivalent ytterbium”, *J. Opt. Soc. Am. B* **15** 996-1008 (1998).
- ⁴⁶ M. Rico, M. C. Pujol, X. Mateos, J. Massons, C. Zaldo, M. Aguiló, F. Díaz, “Yb sensitising of Er^{3+} upconversion emission in $KGd(WO_4)_2:Er:Yb$ single crystals”, *J. Alloys & Comp.* **323-324** 362-366 (2001).
- ⁴⁷ Y. Wang, J. Ohwaki, “New transparent vitroceramics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion”, *Appl. Phys. Lett.* **63** 3268-3270 (1993).
- ⁴⁸ M. P. Hehlen, N. J. Cockroft, T. R. Gosnell, A. J. Bruce, “Spectroscopic properties of Er^{3+} and Yb^{3+} -doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses”, *Phys. Rev. B* **56** 9302-9318 (1997).

- ⁴⁹ A. S. Oliveira, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto, A. S. B. Sombra, Y. Messaddeq, "Frequency upconversion in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped chalcogenide glass", *Appl. Phys. Lett.* **72** 753-755 (1998).
- ⁵⁰ M. F. Joubert, "Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials", *Opt. Mat.* **11** 181-203 (1999).
- ⁵¹ R. Scheps, "Upconversion laser processes", *Prog. Quant. Electr.* **20** 271-358 (1996).
- ⁵² R. Brede, E. Heumann, J. Koetke, G. Huber, B. Chai, "Green upconversion laser-emission in Er-doped crystal at room temperature", *Appl. Phys. Lett.* **63** 2030-2031 (1993).
- ⁵³ X. Zhu, N. Peyghambarian, "High-powder ZBLAN glass fiber lasers: Review and prospect", *Advances in Optoelectronics* ID 501956 (2010).
- ⁵⁴ J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, "Red upconversion Yb-sensitized Pr fluoride fiber laser pumped in 0.8 μm region", *Electronics Letts.* **27** 1156-1157 (1991).
- ⁵⁵ H. M. Pask, A. C. Tropper, D. C. Hanna, B. N. Samson, R. D. T. Lauder, P. R. Barber, L. Reekie, J. L. Archambault, S. T. Davey, D. Szebesta, "Upconversion laser action in Pr^{3+} -doped ZBLANP fiber pumped by an Yb-doped silica fiber laser", *Optical Society of America Proceedings on Advanced Solid-State Lasers 1994*, vol. 20, 352-356, Eds. T. Y. Fan and B. H.T. Chai.
- ⁵⁶ L. H. Acioli, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, C. N. Ironside, "Infrared-to-blue upconversion in Pr^{3+} -doped silicate fiber", *Phys. Rev B* **54** 9126-9130 (1996).
- ⁵⁷ P. V. dos Santos, M. V. D. Vermelho, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, F. C. Cassanjes, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, "Infrared to-visible frequency upconversion in $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -sodoped tellurite glass", *J. Alloys Comp.* **334** 304-307 (2002).
- ⁵⁸ Q. Y. Zhang, Z. M. Yang, G. F. Yang, Z. D. Deng, Z. H. Jiang, "Enhanced blue-green-red upconversion and 1.3-mm emission of $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped oxyhalide tellurite glasses with PbCl_2 doping", *J. Phys. & Chem. Sol.* **66** 1281-1286 (2005).
- ⁵⁹ T. R. Gosnell, "Avalanche assisted upconversion in $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped ZBLAN glass", *Electronics Letts.* **33** 411-413 (1997).
- ⁶⁰ A. Remilleux, B. Jacquier, C. Linarès, C. Lesergent, S. Artigaud, D. Bayard, L. Hamon, J. L. Beylat, "Upconversion mechanisms of praseodymium-doped fluoride fibre amplifier", *J. Phys. D Appl. Phys.* **29** 963-974 (1996).
- ⁶¹ K. J. Kim, A. Jouini, A. Yoshikawa, R. Simura, G. Boulon, T. Fukuda, "Growth and optical properties of Pr, Yb-codoped KY_3F_{10} fluoride single crystals for upconversion visible luminescence", *J. Cryst. Growth* **299** 171-177 (2007).
- ⁶² E. Osiac, E. Heumann, G. Huber, S. Kück, E. Sani, A. Toncelli, M. Tonelli, "Orange and red upconversion laser pumped by an avalanche mechanism in $\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$: BaY_2F_8 ", *Appl. Phys. Lett.* **82** 3832-3834 (2003).

- ⁶³ S. Kück, A. Dening, E. Heumann, E. Mix, T. Sandrock, K. Sebal, G. Huber, "Avalanche upconversion processes in Pr, Yb-doped materials", *J. Alloys Comp.* **300-301** 65-70 (2000).
- ⁶⁴ G. S. Maciel, R. B. Guimaraes, P. G. Barreto, I. C. S. Carvalho, N. Rakov, "The influence of Yb³⁺ doping on the upconversion luminescence of Pr³⁺ in aluminum oxide based powders prepared by combustion synthesis", *Opt. Mater.* **31** 1735-1740 (2009).
- ⁶⁵ G. Özen, O. Forte, B. di Bartolo, J. M. Collins, "Upconversion as a discriminating tool in site-selective spectroscopy of the praseodymium ion in Y₃Al₅O₁₂", *J. Appl. Phys.* **102** N° 023110 (2007).
- ⁶⁶ S. Wu, G. Han, D. J. Milliron, S. Aloni, V. Altoe, D. V. Talapin, B. E. Cohen y P. J. Schuck, "Non-blinking and photostable upconverted luminescence from single lanthanide-doped nanocrystals", *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* **106** 10917-10921 (2009).
- ⁶⁷ R. Naccache, E. Martín Rodríguez, N. Bogdan, F. Sanz-Rodríguez, M. C. Iglesias de la Cruz, Á. Juarranz de la Fuente, F. Vetrone, D. Jaque, J. García Solé, J. A. Capobianco, "High Resolution Fluorescence Imaging of Cancers Using Lanthanide Ion-Doped Upconverting Nanocrystals", *Cancers* **4** 1067-1105 (2012).
- ⁶⁸ H. S. Mader, P. Kele, S. M Saleh, Otto S. Wolfbeis, "Upconverting luminescent nanoparticles for use in bioconjugation and bioimaging", *Curr. Opin. Struct. Biol.* **14** 582-596 (2010).
- ⁶⁹ W. Yin, L. Zhou, Z. Gu, G. Tian, S. Jin, L. Yan, X. Liu, G. Xing, W. Ren, F. Liu, Z. Pane, Y. Zhao, "Lanthanide-doped GdVO₄ upconversion nanophosphors with tunable emissions and their applications for biomedical imaging", *J. Mater. Chem.* **22** 6974-6981 (2012).
- ⁷⁰ W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, T. Lukasiewicz, "Conversion of infrared radiation into red emission in YVO₄:Yb, Ho", *Appl. Phys. Lett.* **79** 3026-3028 (2001).
- ⁷¹ E. W. Barrera, M. C. Pujol, F. Díaz, S. B. Choi, F. Rotermund, K. H. Park, M. S. Jeong, C. Cascales, "Emission properties of hydrothermal Yb³⁺, Er³⁺ and Yb³⁺, Tm³⁺-codoped Lu₂O₃ nanorods: upconversion, cathodoluminescence and assessment of waveguide behavior", *Nanotech.* **22** N° 075205 (2011).
- ⁷² W. Song, K. Lee, Y. R. Do, H. Yang. "Utilization of all hydrothermally synthesized red, green, blue nanophosphors for fabrication of highly transparent monochromatic and full-color plasma display devices", *Adv. Funct. Mater.* **22** 1885-1893 (2012).
- ⁷³ H. Desirena, E. de la Rosa, P. Salas, O. Meza, "Red, green, blue and white light upconversion emission in Yb³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ co-doped tellurite glasses", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** N° 455308 (2011).
- ⁷⁴ A. Santana-Alonso, J. Méndez-Ramos, A. C. Yanes, J. del Castillo, V. D. Rodríguez. *Actas de TNT* 2009.
- ⁷⁵ N. Niu, P. Yang, F. He, X. Zhang, S. Gai, C. Li, J. Lin, "Tunable multicolor and bright white emission of one-dimensional NaLuF₄:Yb³⁺, Ln³⁺ (Ln= Er, Tm, Ho, Er/Tm, Tm/Ho) microstructures", *J. Mat. Chem.* **22** 10889-10899 (2012).

- ⁷⁶ V. Mahalingam, R. Naccache, F. Vetrone, J. A. Capobianco, “Enhancing upconverted white light in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -doped GdVO_4 nanocrystals via incorporation of Li^+ ions”, *Opt. Express* **20** 111-119 (2011).
- ⁷⁷ J. H. Chung, J. H. Ryu, S. W. Mhin, K. M. Kim, K. B. Shim, “Controllable white upconversion luminescence in $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped CaMoO_4 ”, *J. Mat. Chem.* **22** 3997-4002 (2012).
- ⁷⁸ L. Guo, Y. Wang, J. Zhang, P. Dong, “Bright white upconversion emission from $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ tri-doped Y_2SiO_5 phosphors”, *J. Electrochem Soc.* **158** J225-J229 (2011).
- ⁷⁹ E. W. Barrera, M. C. Pujol, C. Cascales, J. J. Carvajal, X. Mateos, M. Aguiló, F. Díaz, “White upconversion luminescence in nanocrystalline $(\text{Ho},\text{Tm},\text{Yb})\text{:KLu}(\text{WO}_4)_2$ phosphor”, *Phys. St. Sol. C* **8** 2676-2679 (2011).
- ⁸⁰ Y. Dwivedi, A. Rai, S. B. Rai, “Intense white upconversion emission in $\text{Pr}/\text{Er}/\text{Yb}$ codoped tellurite glass”, *J. Appl. Phys.* **104** 043509 (2008).
- ⁸¹ S. Zhi-guo, X. Da-min, Z. Da-cheng, C. Guang-wei, L. Zhi-liang, H. Wen-jing, Q. Jian-bei, “Efficient upconversion white-light luminescence in rare earth co-doped transparent oxyfluoride glass ceramics containing $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ nanocrystals”, *Acta Photonica Sinica* **37** 57-60 (2008).
- ⁸² W. G. J. H. M. van Sark, J. de Wild, J. K. Rath, A. Meijerink, R. E. Schropp, “Upconversion in solar cells”, *Nanoscale Research Lett.* **8** 81-91 (2013).
- ⁸³ F. Lahoz, C. Pérez-Rodríguez, S. E. Hernández, I. R. Martín, V. Lavín, U. R. Rodríguez-Mendoza, “Upconversion mechanisms in rare-earth doped glasses to improve the efficiency of silicon solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95** 1671–1677 (2011).
- ⁸⁴ S. Fischer, J. C. Goldschmidt, P. Löper, G. H. Bauer, R. Brüggemann, K. Krämer, D. Biner, M. Hermle, S. W. Glunz, “Enhancement of silicon solar cell efficiency by upconversion: Optical and electrical characterization”, *J. Appl. Phys.* **108** 044912 (2010).
- ⁸⁵ D. R. Gamelin, H. U. Güdel, “Spectroscopy and dynamics of Re^{4+} near-IR-to-visible luminescence upconversion”, *Inorganic Chemistry* **38** 5154–5164 (1999).
- ⁸⁶ A. C. Pan, C. del Cañizo, E. Cánovas, N. M. Santos, J. P. Leitão, A. Luque, “Enhancement of upconversion efficiency by combining rare earth-doped phosphors with PbS quantum dots”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94** 1923–1926 (2010).
- ⁸⁷ C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Svrcek, C. del Cañizo, I. Tobias, “Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency—An overview of available materials”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **91** 238–249 (2007).
- ⁸⁸ T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, “Photon upconversion based on sensitized triplet–triplet annihilation”, *Coordination Chemistry Reviews* **254** 2560–2573 (2010).
- ⁸⁹ Y. Y. Cheng, B. Fückel, R. W. MacQueen, T. Khoury, R. G. C. R. Clady, T. F. Schulze, N. J. Ekins-Daukes, M. J. Crossley, B. Stannowski, K. Lips, T. W. Schmidt, “Improving the light-harvesting of

amorphous silicon solar cells with photochemical upconversion”, *Energy & Environ Sci* **5** 6953- 6959 (2012).

⁹⁰ Z. Q. Li, X. D. Li, Q. Q. Liu, X. H. Chen, Z. Sun, C. Liu, X. J. Ye, S. M. Huang, “Core/shell structured NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺ nanorods with Au nanoparticles or shells for flexible amorphous silicon solar cells”, *Nanotech.* **23** N° 025402 (2012).

⁹¹ M. Pokhrel, K. A. Kumar, D. K. Sardar, “Highly efficient NIR to NIT and VIS upconversion in Er³⁺ and Yb³⁺ doped in M₂O₂S (M= Gd, La, Y)”, *J. Mat. Chem. A* **1** 11595-11606 (2013).

⁹² D. Jaque, F. Vetrone, “Luminescence nanothermometry”, *Nanoscale* **4** 4301-4326 (2012).

⁹³ P. Haro-González, I. R. Martín, L. L. Martín, S. F. León-Luis, C. Pérez-Rodríguez, V. Lavin, “Characterization of Er³⁺ and Nd³⁺ doped strontium barium niobate glass ceramic as temperature sensors”, *Opt. Mat.* **33** 742-745 (2011).

⁹⁴ D. Li, Y. Wang, X. Zhang, K. Yang, L. Liu, Y. Song, “Optical temperature sensor through infrared excited blue upconversion emission in Tm³⁺/Yb³⁺ codoped Y₂O₃”, *Opt. Comm.* **285** 1925–1928 (2012).

⁹⁵ A. L. Heyes, S. Seefeldt, J. P. Feist, “Two-colour phosphor thermometry for surface temperature measurement”, *Optics & Laser Technology* **38** 257–265 (2006).

⁹⁶ D. J. Bizzak, M. K. Chyu, “Rare earth phosphor laser induced fluorescence thermal imaging system” *Rev. Sci. Instrum.* **65** 102-107 (1994).

⁹⁷ Z. Chouahda, J. P. Jouart, T. Duvaut, M. Diaf, “The use of the green emission in Er³⁺-doped CaF₂ crystals for thermometry application”, *J. Phys. Cond. Matter.* **21** N° 245504 (2009).

⁹⁸ P. V. dos Santos, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto, A. S. B. Sombra, “Optical temperature sensing using upconversion fluorescence emission in Er³⁺/Yb³⁺-codoped chalcogenide glass”, *Appl. Phys. Lett.* **73** 578-580 (1998).

⁹⁹ Y. Lei, H. Song, L. Yang, L. Yu, Z. Liu, G. Pan, X. Bai, L. Fan, “Upconversion luminescence, intensity saturation effect, and thermal effect in Gd₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺ nanowires”, *J. Chem. Phys.* **123** N° 174710 (2005).

¹⁰⁰ B. Dong, D. P. Liu, X. J. Wang, T. Yang, S. M. Miao, C. R. Li, “Optical thermometry through infrared excited green upconversion emissions in Er³⁺–Yb³⁺ codoped Al₂O₃”, *Appl. Phys. Lett.* **90** N° 181117 (2007).

¹⁰¹ F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarrón, A. J. de la Fuente, F. Sanz-Rodríguez, L. M. Maestro, E. M. Rodríguez, D. Jaque, J. García Solé, J. A. Capobianco, “Temperature sensing using fluorescent nanothermometers”, *ACS Nano* **4** 3254-3258 (2010).

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Estructura y preparación de vanadatos
 GdVO_4 dopados con lantánidos trivalentes:
métodos sol-gel, hidrotermal y
reacciones de encapsulación con SiO_2

Los monocristales de ortovanadatos REVO_4 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$), con simetría tetragonal del grupo espacial $I4_1/amd$ y estructura del tipo zircón, son eficientes matrices láser de estado sólido utilizadas ampliamente, usualmente con bombeo con láseres de diodo. En la obtención de estos monocristales se emplean diferentes técnicas de crecimiento cristalino por fusión a temperaturas considerablemente elevadas (la temperatura de fusión de los REVO_4 es $\sim 1800^\circ\text{C}$), como Czochralski, crecimiento en flujo y Verneuil, entre otras. Las principales dificultades encontradas en su crecimiento monocristalino están asociadas a la inestabilidad del V^{5+} a altas temperaturas, y a la deficiencia en oxígeno debida a la reacción del fundido con el material del crisol. El crecimiento hidrotermal de los vanadatos REVO_4 está menos desarrollado, debido fundamentalmente a la mucho más problemática posibilidad de introducción de agua en la estructura del cristal.

Como alternativa dirigida a la fabricación de dispositivos basados en estos nanocristales para las nuevas nanotecnologías fotónicas, en la actualidad se están explorando diversas metodologías químicas de síntesis en medio líquido, a temperaturas moderadas. Desde este punto de vista, en el presente trabajo se ha abordado la síntesis hidrotermal a baja temperatura de nanocristales de GdVO_4 dopados con lantánidos trivalentes. La preparación de la solución acuosa previa con los reactivos y pH controlado es, en sí misma, una reacción *sol-gel*. Atendiendo a criterios de optimización de la eficiencia de luminiscencia de los nanocristales preparados, se ha llevado a cabo el recubrimiento de la superficie de los mismos con una capa de SiO_2 amorfo mediante una reacción de silanización, que también es una reacción *sol-gel*.

En este Capítulo se describe primeramente la estructura cristalina tetragonal del tipo zircón. Después se indican las principales características de las síntesis *sol-gel* e hidrotermal, enfocadas a la preparación de nanopartículas cristalinas, así como de los procesos de silanización y sus principales ventajas, asociadas a las aplicaciones de los materiales preparados como marcadores luminiscentes ultrasensibles. Asimismo se describe la química de V^{5+} en solución acuosa, haciendo énfasis en ciertos aspectos que tienen influencia decisiva en la morfología de los vanadatos nanocristalinos preparados.

3.1 Estructura cristalográfica de GdVO₄

Los vanadatos GdVO₄ dopados con lantánidos trivalentes (Ln³⁺) poseen a temperatura y presión ambiente la estructura cristalográfica del mineral denominado zircón, el ortosilicato de zirconio de fórmula ZrSiO₄. Esta estructura tiene simetría tetragonal, del grupo espacial *I4₁/amd* (Nº 141). Los cationes gadolinio y vanadio ocupan posiciones especiales, *4a* y *4b*, respectivamente, con simetría $\bar{4}2m$, mientras que el oxígeno ocupa una posición general *16h*. En esta estructura el vanadio se coordina con cuatro oxígenos, formando tetraedros distorsionados (disfenoides tetragonales) VO₄ con elongación según [001], y el gadolinio lo hace con ocho oxígenos, que definen dodecaedros triangulares GdO₈. Los dodecaedros GdO₈ comparten entre sí aristas, dando lugar a cadenas paralelas en la dirección del eje *a*, y cada poliedro GdO₈ comparte aristas con cuatro GdO₈ adyacentes, dos en cada una de las dos direcciones cristalográficamente equivalentes según los ejes *a* y *b*. Esas cadenas de GdO₈ según *a* se conectan entre sí mediante los tetraedros VO₄, con los que comparten vértices. Los poliedros VO₄ y GdO₈ alternados compartiendo aristas forman asimismo cadenas paralelas al eje *c*. Las características mencionadas de la estructura tipo zircón se ponen de manifiesto en las diferentes proyecciones que se muestran en la Figura 3.1.

Tanto YVO₄ como los vanadatos con los Ln³⁺ (desde el Ce al Lu) presentan la estructura tipo zircón.¹ También ScVO₄ es isoestructural con el zircón.² LaVO₄ es el único ortovanadato que tiene estructura monoclinica tipo monazita³ a temperatura y presión ambiente, pero adopta la estructura tetragonal del zircón cuando se prepara por vía hidrotermal.⁴ Los parámetros de red de los ortovanadatos LnVO₄ dependen directamente del radio del catión Ln³⁺,⁵ y pueden describirse con las siguientes expresiones polinómicas: a (Å) = 2.6809 + 6.3244 r - 1.9221 r^2 ; c (Å) = 6.2173 - 1.3048 r + 1.3548 r^2 , donde r es el radio iónico efectivo de Shannon,⁶ en Å.

Debido al fuerte carácter covalente de los enlaces V-O en VO₄, con distancias de ~ 1.71 Å, esos tetraedros pueden considerarse las unidades “duras” o más fuertes en la estructura del zircón, y su presencia alternada con la de los dodecaedros LnO₈ en la dirección del eje *c* confiere una especial rigidez a la estructura en esa dirección. Esta característica estructural se manifiesta en varias propiedades físicas de los cristales vanadatos tetragonales, como son el hábito de crecimiento cristalino prismático, el plano de exfoliación {110}, la alta birrefringencia, y la anisotropía de la expansión y compresión térmicas.⁷

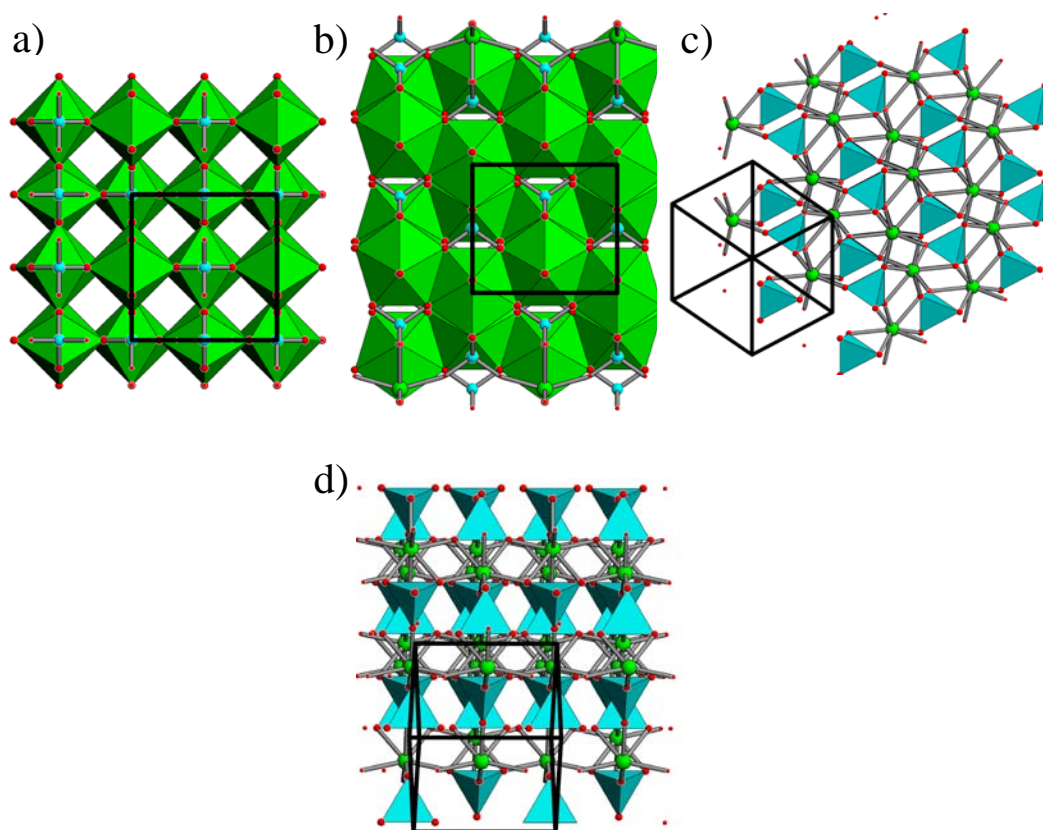


Figura 3.1. Estructura tetragonal tipo zircón de GdVO_4 , con simetría del grupo espacial $I4_1/amd$: a) Proyección en el plano ab , mostrando canales en la dirección de c ; b) Proyección en el plano bc , el eje $b(a)$ es el horizontal, y c es el vertical; c) Vista de la estructura mostrando las cadenas con dodecaedros GdO_8 y tetraedros VO_4 alternados en la dirección de c ; d) Vista de la estructura con alineación según b , mostrando la organización cuasi laminar de los tetraedros VO_4 , con los dodecaedros GdO_8 entre las “capas” de VO_4 . Los dodecaedros y esferas verdes corresponden Gd, y los tetraedros y esferas azules a V. Las esferas rojas representan O.

3.2. Método sol-gel de preparación de materiales

Los procesos sol-gel constituyen una aproximación muy versátil para fabricar materiales, desde vidrios y cerámicos a híbridos órgano-inorgánicos, con formatos muy diversos tales como fibras, láminas, monolitos y partículas de tamaño controlado. Históricamente, el primer interés en los procesos sol-gel surgió hacia la mitad del siglo XIX, con la observación de que la hidrólisis del tetraetoxi-silano (TEOS) en medio ácido conducía a la formación de SiO_2 con forma de fibras y monolitos,⁸ y casi un siglo después aparecieron los primeros estudios y desarrollos tecnológicos relativos a los recubrimientos ópticos de TiO_2 y SiO_2 realizados para la Schott Glass Company, en

Jena, Alemania.^{9,10,11,12} Desde los años finales en la década de los 1980 el método sol-gel ha evolucionado hasta constituir una tecnología química avanzada,^{13,14} que ha encontrado multitud de aplicaciones en el desarrollo de materiales para catálisis,¹⁵ sensores químicos,¹⁶ filtros y membranas,¹⁷ dispositivos electroquímicos de estado sólido,^{18,19} cerámicas para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas,²⁰ así como en el ámbito de las aplicaciones fotónicas.^{21, 22, 23, 24}

El proceso sol-gel es un método de preparación en fase líquida cuya característica específica es que los componentes del producto inorgánico están mezclados a nivel molecular en la solución precursora. La homogeneidad resultante conlleva que la temperatura que se requiere para la preparación del material sea considerablemente más baja que en una síntesis cerámica. Un proceso sol-gel se describe con cinco etapas sucesivas: 1) Formación del sol; 2) Gelación; 3) Formación de las partículas; 4) Secado; 5) Densificación.

Los precursores moleculares puestos en solución reaccionan químicamente, hidrolizándose y condensándose, usualmente con un catalizador ácido o alcalino, dando lugar a la formación de partículas sólidas en el medio líquido. Para estas partículas las fuerzas gravitacionales son prácticamente despreciables dado su pequeño tamaño (1-100 nm), y sus interacciones están dominadas por fuerzas de van der Waals, coulómbicas y estéricas. El *sol* –suspensión coloidal de partículas– está estabilizado por una doble capa eléctrica, por repulsión estérica, o por una combinación de ambas. Con el tiempo las partículas coloidales se unen por condensación adicional. Cuando tiene lugar la generación del *gel* la viscosidad de la solución se incrementa notablemente. El secado del gel por simple evaporación del líquido intersticial produce fuerzas capilares que someten a diferentes tensiones al gel, que se contrae y fractura. El gel seco resultante se denomina *xerogel*. Cuando el gel se seca en condiciones en las que no existen fuerzas capilares, en el régimen fluido supercrítico, los poros y la propia estructura del gel se conservan, y el gel ultraligero resultante se denomina *aerogel*. El gel seco es un polvo constituido por partículas redondeadas, con distribuciones muy reducidas de tamaño. El posterior sinterizado del polvo permite obtener un material cerámico denso. Gracias a las anteriores características en estos últimos años es muy frecuente el uso del método sol-gel, así como la modificación denominada Pechini,²⁵ en la preparación de nanopartículas de óxidos de matrices láser dopados con Ln^{3+} .^{26, 27} El sinterizado de esas partículas proporciona cerámicas laser transparentes.^{26, 28}

Adicionalmente, las propiedades reológicas de la fase fluida con las partículas coloidales permiten la fabricación de películas y *composites* por técnicas de impregnación y recubrimiento (*dip-coating*, *spray-coating*, *spin-coating*...), y de fibras por *electro-spinning*. La Figura 3.2 incluye un esquema general del método sol-gel y de los posteriores procedimientos de procesamiento de los materiales así preparados. La Figura 3.3 muestra un sistema industrial de recubrimiento por inmersión (*dip-coating*).

Atendiendo al tipo de precursores moleculares en la solución preparada se señalan dos rutas en los procesos sol-gel de síntesis de óxidos:

- *La inorgánica*, que utiliza como reactivos de partida en la solución acuosa sales inorgánicas (nitratos, cloruros...).
- *La metal-orgánica*, que utiliza soluciones de compuestos metal-orgánicos, típicamente alcoxidos de los correspondientes metales, M(OR)_z , donde M es típicamente Si, Ti, Zr, Al, Sn, OR es grupo alcoxido, y z es el estado de oxidación del metal. La elección del grupo OR permite controlar las propiedades del producto preparado. Otros precursores pueden ser dicetonatos o metal-carboxilatos.

La ruta metal-orgánica tiene las ventajas asociadas a la alta reactividad de los alcoxidos metálicos, aunque precisamente por ello requiere un control muy preciso de las condiciones de síntesis. Por otro lado los alcoxidos metálicos tienen un precio elevado, que en algunos casos hace no viable económicamente su empleo.

En el presente trabajo se seguirá la primera aproximación, esto es, se utilizarán sales inorgánicas de los lantánidos Ln^{3+} y de Vanadio pentavalente (V^{5+}), de manipulación más sencilla, en la preparación de la solución precursora con los componentes de cada vanadato $\text{Ln}^{3+}\text{-GdVO}_4$, según la estequiometría requerida. De esa forma, se evita la presencia de especies orgánicas, que podrían contaminar el vanadato, y cuya incompleta eliminación compromete su eficiencia óptica.

La química sol-gel de V^{5+} se basa en reacciones de hidroxilación y condensación de ciertos precursores moleculares, cuya complejidad deriva del elevado número de especies moleculares –oxo y oxohidroxo complejos– que pueden existir dependiendo del pH, la concentración y el estado de oxidación del Vanadio.²⁹ Así, se han descrito diferentes tipos de poliedros de coordinación para V^{5+} en solución, tales como bipirámides trigonales, pirámides de base cuadrada y tetraedros. Además V^{5+} puede reducirse con facilidad, lo que conduce a compuestos de Vanadio de valencia mixta, en

los que están presentes V^{5+} y V^{4+} , e incluso V^{3+} . Más adelante en este Capítulo se hará una descripción de la química y de las especies de Vanadio en medio acuoso.

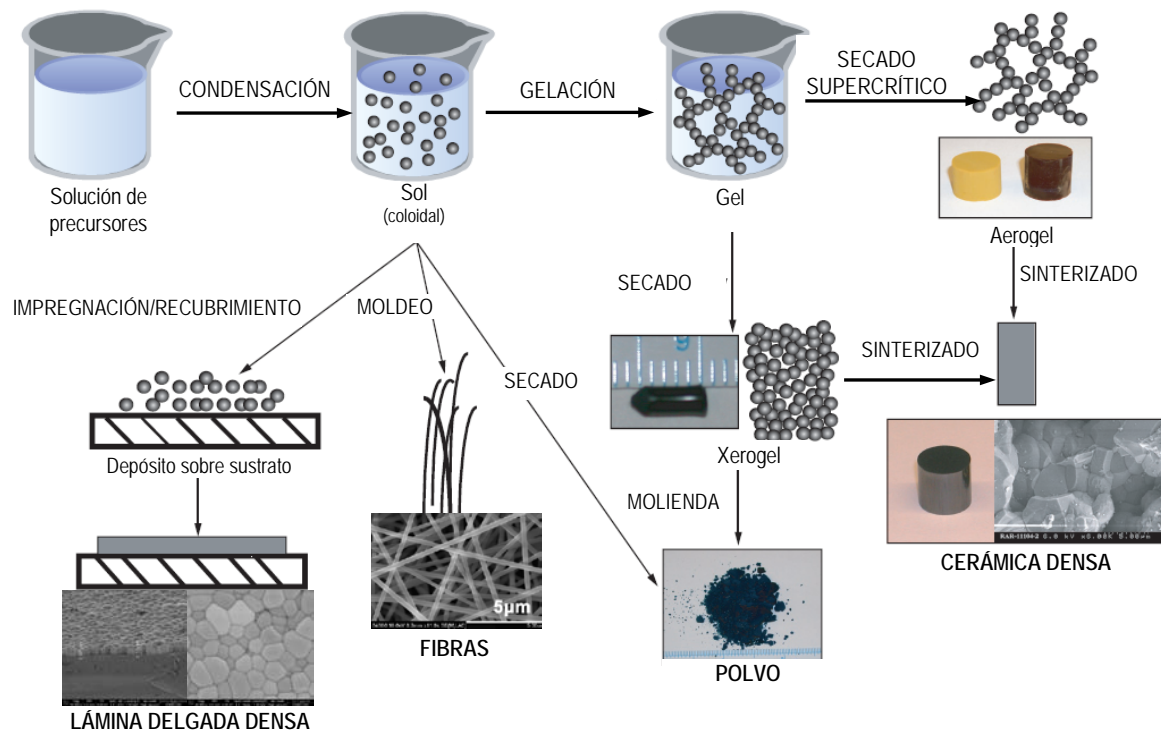


Figura 3.2. Esquema de la preparación por procesos sol-gel de materiales óxidos con diferentes configuraciones (polvo policristalino, cerámico, lámina delgada o fibra)



Figura 3.3. Sistema industrial de recubrimiento por inmersión.

3.3 Técnica hidrotermal en la preparación de materiales nanocristalinos

La palabra “hidrotermal” tiene un origen geológico, y se utilizó por vez primera para describir la acción del agua (*hydros*, en griego) a presión y temperatura (*thermos*, en griego) elevadas en la génesis de ciertas rocas y minerales en la capa de la corteza terrestre. Hoy día suele definirse una reacción hidrotermal como aquella reacción química heterogénea que se produce utilizando agua como solvente y en condiciones de temperatura superior a la temperatura ambiente y presión mayor de 1 atm, en un sistema cerrado, capaces producir la disolución de materiales que son relativamente insolubles en condiciones ordinarias y su posterior recrystalización.^{30,31,32} De forma similar, a veces se prefiere utilizar el término “solvothermal” para referirse a las reacciones que se llevan a cabo en presencia de un solvente no acuoso, o un solvente en condiciones supercríticas o cercanas a ellas. La síntesis hidrotermal puede llevarse a cabo en condiciones de presión autógena, que es la que corresponde a la presión de vapor saturado por encima de la solución a una determinada temperatura y composición de la solución. Sin embargo, cuando la finalidad es el crecimiento de monocristales de un cierto tamaño, suele ajustarse la presión, para controlar la solubilidad y la velocidad de crecimiento, usualmente incrementando el nivel de llenado de la solución en el reactor. Un porcentaje de llenado alto del volumen del reactor permite acceder a presiones de cientos de atm para temperaturas por debajo del punto crítico del agua, incluso por debajo de 200 °C. Esta presión puede medirse directamente en un manorreductor acoplado al reactor, o estimarse utilizando las relaciones Presión-Volumen-Temperatura (PVT). La Figura 3.4 muestra el diagrama PVT para soluciones en agua propuesto por Kennedy.³³

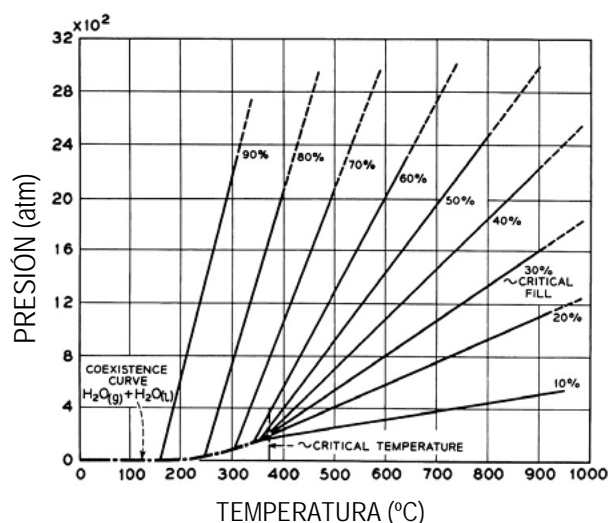


Figura 3.4. Presión como función de la temperatura y el porcentaje de llenado con una solución acuosa en un reactor cerrado.

Los reactivos que se emplean en una síntesis hidrotermal generalmente se denominan “precursores”, y se administran en forma de soluciones, geles o suspensiones. Se denominan “mineralizadores” a aditivos tanto inorgánicos como orgánicos, que a menudo se emplean para ajustar el pH, pero que en concentraciones muy altas pueden también promover la solubilidad. Pueden utilizarse otros aditivos cuyo papel puede ser promover la dispersión de las partículas o controlar la morfología cristalina del producto sintetizado.

La fisicoquímica de los procesos hidrotermales de crecimiento cristalino es muy compleja. Además del conocimiento de las reacciones químicas que puedan producirse en condiciones hidrotermales, habrá de entenderse el comportamiento del solvente en aspectos tales como su constante dieléctrica, variación del pH, viscosidad, coeficiente de expansión, densidad, etc, con respecto a las variaciones de presión y temperatura. Los estudios termodinámicos en un sistema específico proporcionarán información acerca de la solubilidad, equilibrio de fases, rendimiento, reacciones de disolución-precipitación, entre otras características, bajo condiciones hidrotermales. Por otro lado, la comprensión de la cinética de cristalización en los procesos hidrotermales es lo que hará posible controlar la formación de las especies en solución, la aparición de fases sólidas, y la velocidad de su formación. Entre la literatura actual, el libro de Byrappa y Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*,³⁰ incluye una recopilación de estudios sobre el crecimiento de los cristales y procesamiento de materiales tecnológicamente interesantes, y analiza detalladamente los aspectos fisicoquímicos anteriormente mencionados del método hidrotermal.

Más allá de los usos convencionales del método hidrotermal hasta finales del siglo pasado, que en el ámbito tecnológico están fundamentalmente relacionados con el crecimiento de monocristales de gran tamaño y de alta calidad,^{30,34} véanse las fotos de la Figura 3.5, este método se ha convertido en la actualidad en una herramienta interdisciplinar de referencia en la preparación de nanomateriales.^{31,32,35,36,37} En este sentido la metodología hidrotermal abarca desde la preparación de nanopartículas cristalinas, con formas bien definidas y tamaño monodisperso, a la fabricación de materiales nanohíbridos y *composites*, para una amplia gama de posibles aplicaciones de relevancia tecnológica en optoelectrónica, almacenamiento magnético de datos, bioimagen y biomedicina, biofotónica, fabricación de cerámicas láser transparentes, etc.

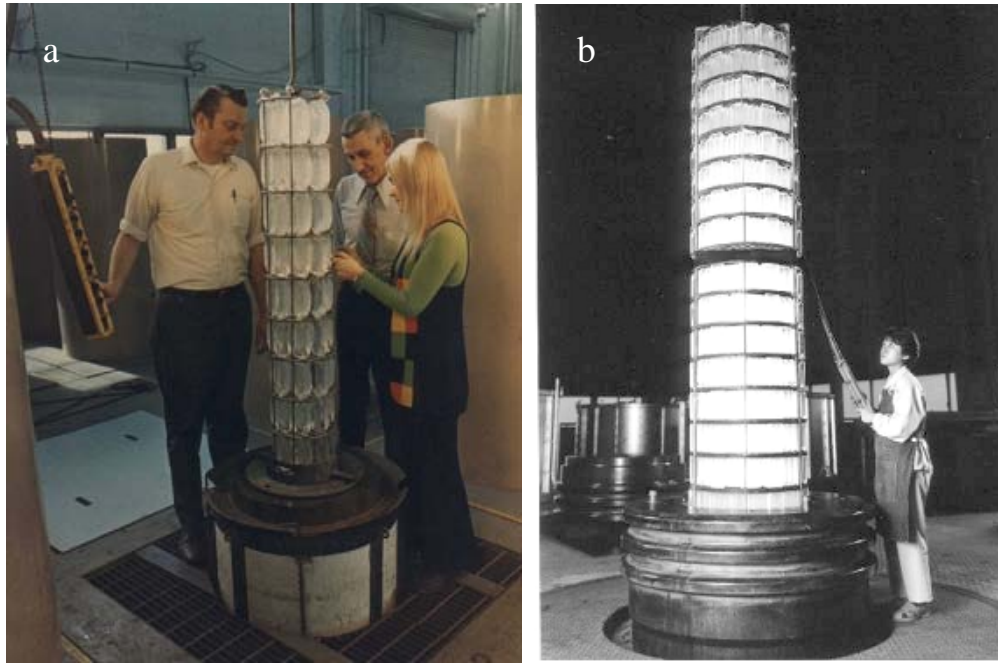


Figura 3.5. Cristales de cuarzo hidrotermales crecidos en: a) AT&T Labs en los años 1970; b) Autoclave en Tokyo Communication Co. Ltd., en los años 1980.

Las ventajas que ofrece la técnica hidrotermal en la preparación de nanopartículas tienen una doble vertiente:

- Por un lado las relacionadas con la calidad del material, que viene proporcionada por el control adecuado sobre la fase cristalina, la estequiometría y la morfología (forma y tamaño) deseadas, así como por la elevada cristalinidad obtenida. En efecto, la precipitación del material ya cristalizado directamente desde la solución regula la velocidad y uniformidad de la nucleación y crecimiento, mejorando el control sobre el tamaño y forma de las partículas cristalinas, y además puede reducir de forma significativa los niveles de agregación, lo que no es tan evidente en preparaciones por otros métodos. El control preciso sobre la morfología y el tamaño puede ser muy interesante cuando se busca una determinada microestructura en el material. Desde este punto de vista y con un enfoque dirigido la fabricación de dispositivos fotónicos, mientras que las partículas de tamaño homogéneo con formas bien desarrolladas y definidas, como cubos (3D) o placas (2D), serían la elección acertada como precursores para sinterizar cerámicas láser transparentes, y en la preparación de *composites* híbridos bien por dispersión en polímeros transparentes o por depósito sobre sustratos, aquellas partículas crecidas según direcciones cristalográficas

particulares, como barras, tubos y fibras (1D) cristalinos, pueden utilizarse como unidades básicas en la fabricación de dispositivos basados en estructuras ordenadas 2D y 3D. En cuanto a la pureza del material hidrotermal, hay que tener en cuenta que excede significativamente a la pureza del propio reactivo de partida, y esto es así porque la cristalización hidrotermal es un proceso de auto-purificación, en el que cristal que crece expulsa las posibles impurezas, que se eliminan después con la solución de cristalización.

- En segundo lugar están aquellas ventajas que suponen mayor seguridad y menor coste e impacto ambiental en preparaciones a gran escala, esto es, los tiempos de reacción rápidos y en un único paso, el uso de agua como medio de reacción en un sistema cerrado, y las bajas temperatura y presión que se requieren, y en general el menor coste instrumental con respecto a otros métodos. La Figura 3.6 muestra un mapa comparativo con las presiones y temperaturas que requieren diversas técnicas de preparación de materiales, y la carga medioambiental que implican.

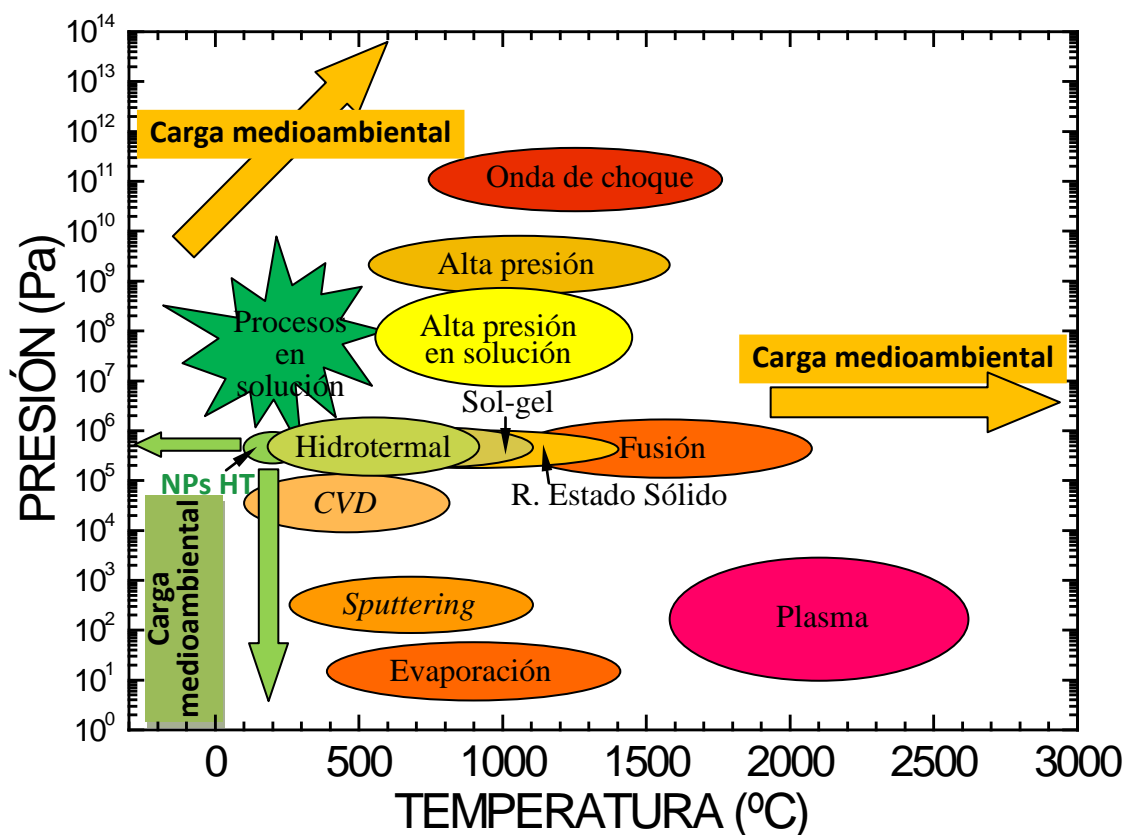


Figura 3.6. Diagrama de la carga medioambiental que suponen de los diferentes métodos de preparación de materiales.

No obstante, los materiales sintetizados bajo condiciones hidrotermales a menudo presentan diferencias relativas a defectos puntuales con respecto a los preparados por métodos de síntesis de alta temperatura. Y si en los monocristales hidrotermales de, por ejemplo, BaTiO_3 , hidroxiapatito o α -cuarzo, los defectos relacionados con la presencia de agua de red están entre los defectos más comunes, y su concentración influye en las propiedades del cristal, en el caso de los nanocristales, con una enorme relación área/volumen, esta influencia será muy notable y habrá de tenerse presente cuando se evalúen las propiedades del material preparado.

Otra de sus ventajas es que la técnica hidrotermal puede combinarse con éxito con otros sistemas de aporte energético, -mecánicos electroquímicos, microondas, ultrasonidos-, que mejoran la cinética de las reacciones hidrotermales,^{35,36 37,38} esto es reducen considerablemente el tiempo de preparación del material nanocristalino deseado.

3.3.1 Instrumentación en síntesis hidrotermal

Las reacciones bajo condiciones hidrotermales requieren un contenedor, el reactor, capaz de resistir la alta corrosión que supone un solvente a alta presión y temperatura. Otras características del reactor ideal son i) su inercia frente a ácidos, álcalis y agentes oxidantes; ii) la facilidad de montaje y desmontaje; iii) robustez suficiente para resistir experimentos durante largos periodos sin necesidad de reajuste después de cada experimento. Se fabrican reactores con una gran variedad de diseños,³⁰ que básicamente son cilindros gruesos de vidrio, cuarzo y de diversas aleaciones, entre las que destaca el acero inoxidable de la serie 300. La mayoría se calientan externamente, y su rango de presión y temperatura es limitado debido a la falta de aleaciones lo suficientemente refractarias. Sin embargo, los reactores de presión con calentamiento interno que en la actualidad están disponibles comercialmente pueden llegar a los 1400 °C y 10 kbar. En algunos experimentos la reacción se lleva a cabo directamente en el propio reactor, pero en la mayoría de los casos se dispone en su interior una vasija o cápsula de Teflón o un tubo de platino, oro o plata, que protegen el cuerpo del reactor de los medios altamente corrosivos.

Los reactores más populares en síntesis de nanomateriales son los denominados “reactores multipropósito”, cuyo diseño es el que aparece en la Figura 3.7a. También se usan mucho los denominados “reactores con agitación”, véase el que aparece en la

Figura 3.7b, cuyas principales características son i) que permite la agitación de su contenido de forma continua, a diferentes velocidades; ii) que se puede extraer el fluido en el transcurso del experimento, para realizar un análisis, por ejemplo determinar la fases intermedias en la reacción; iii) que puede introducirse un determinado gas en el reactor.



Figura 3.7. Diseños de los reactores más populares en síntesis hidrotermal de nanopartículas: a) Reactor multipropósito, con cápsula de Teflón; c) Reactor con agitación.

3.3.2. Diseño de los experimentos hidrotermales: variables termodinámicas y no termodinámicas

La limitación más importante del método hidrotermal de crecimiento de monocristales es la necesidad de realizar aproximaciones experimentales de “prueba y error”, para establecer las condiciones más adecuadas del proceso en orden a controlar las características (fase, pureza, tamaño) del producto. Además de llevar mucho tiempo, este tipo de pruebas no permite discernir si el proceso está controlado por variables termodinámicas o cinéticas. Hoy día gran parte de la investigación de procesos hidrotermales para los que se prevé una implementación tecnológica se realiza con un enfoque más racional, que consiste en diseñar primero el proceso hidrotermal que favorezca termodinámicamente la formación de la fase deseada, con elevado rendimiento, para posteriormente resolver las limitaciones cinéticas del proceso. En este diseño inteligente se utilizan modelizaciones termodinámicas, basadas en principios hidro- y termodinámicos. Así, para un sistema precursor determinado, los efectos de la concentración, la temperatura y la presión se modelizan para definir el sistema de variables bajo el cual la fase de interés es estable. La comparación entre los modelos termodinámicos de diversos tipos de sistemas precursores permitirá elegir el sistema

más efectivo y de mayor rendimiento. Esta modelización se lleva a cabo utilizando algoritmos comercialmente disponibles, como los incluidos en el software OLI,³⁹ que dispone una base de datos de las propiedades termodinámicas de los sistemas más comunes. La metodología de esos cálculos está bien desarrollada.^{30,31} Con el sistema de variables que determinan la estabilidad de la fase del material ya bien definido, podrá explorarse otro rango de condiciones, aquellas que permitirán controlar la cinética de la reacción y de la cristalización en el proceso hidrotermal. Hay que tener en cuenta que en realidad, las variables termodinámicas del proceso tales como la temperatura, la presión, el pH, la concentración de los reactivos y los aditivos, no sólo determinan el rango de estabilidad del material deseado sino que también influyen en la cinética de la reacción y de la cristalización. El tamaño del cristal está controlado por las velocidades de nucleación global y de crecimiento, y la morfología depende de la competición entre las velocidades de crecimiento según las direcciones cristalográficas principales. Utilizando las variables termodinámicas, el tamaño de los cristales podrá ajustarse, por tanto, variando la temperatura y la concentración.

La síntesis hidrotermal de nanopartículas con morfología, tamaño y distribución del mismo controlados, presenta características específicas, ya que se trata de reacciones que se llevan a cabo con temperaturas por debajo de 200 °C, y presión autógena (*Soft Solution Processing*), y en el tiempo más corto posible. Por tanto, ya que tiempo de cada experimento no es una condición tan restrictiva, aparte de las condiciones bajo las que se obtiene la fase pura deseada, puede explorarse fenomenológicamente el efecto de un conjunto de variables para las que cabe prever una influencia notable sobre la morfología y el tamaño de las nanopartículas. Estas variables son fundamentalmente la composición de la solución precursora, la concentración del soluto en la solución y el pH. La morfología de los cristales y su tamaño pueden verse afectadas también por la presencia de surfactantes, que se adsorben selectivamente en caras cristalográficas específicas de las nanopartículas, y por el solvente, que puede adsorberse de forma similar,⁴⁰ y que además regula la solubilidad.

Como el cambio de las condiciones termodinámicas de la síntesis de nanopartículas está restringido dentro las fronteras de un diagrama de fases específico, podría no ser posible acceder a todas las formas y tamaños de un determinado material modificando sólo las variables termodinámicas. En estas situaciones hay que tener en cuenta que también las variables no-termodinámicas pueden tener un papel muy

importante. Por ejemplo, cambiando la velocidad de agitación o su duración pueden aparecer morfologías diferentes, tal como ocurre precisamente en la preparación de los vanadatos GdVO_4 dopados con Ln^{3+} , que se verá más adelante en el Capítulo 5. En general, la agitación durante el crecimiento cristalino conduce a un incremento en la probabilidad de nucleación espontánea, a un descenso en las inhomogeneidades en supersaturación, y a un incremento en la velocidad de crecimiento. El tamaño final de las nanopartículas está determinado por el balance entre las velocidades de nucleación y crecimiento, y si con el incremento en la velocidad de agitación la nucleación domina sobre el crecimiento, el tamaño de la partícula podrá hacerse menor.

3.4 Química de Vanadio pentavalente (V^{5+}) en solución

3.4.1 Especies moleculares en solución

La química en solución acuosa de V^{5+} ha sido extensamente estudiada por Livage.^{41,42} A temperatura ambiente las especies moleculares presentes dependen fundamentalmente de la concentración de V y del pH, véase la Figura 3.8

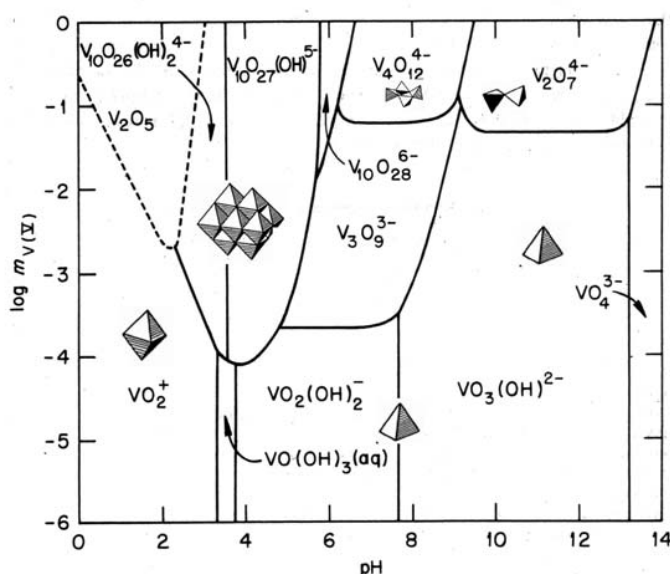


Figura 3.8. Especies predominantes de V^{5+} en solución a temperatura ambiente en función de la concentración de V y del pH.⁴²

Fundamentalmente dos tipos de reacciones, hidrólisis y condensación, tienen lugar cuando una sal de V^{5+} (por ejemplo, NH_4VO_3) se disuelve en agua:

A) Hidrólisis

Los iones V^{5+} están solvatados por moléculas de agua bipolares, dando lugar a especies hidratadas $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{5+}$. El cation V^{5+} es pequeño, y debido a su elevada carga presenta un poder polarizante fuerte, y las moléculas de agua pierden protones parcialmente, acidificado la solución. Esta reacción de hidrólisis puede escribirse como:



El factor de hidrólisis h crece con el pH, conduciendo a la formación de acuo-, hidroxio- y oxo-especies. Su valor puede predecirse utilizando el llamado “modelo de carga parcial” basado en el principio de igualación de la electronegatividad de Sanderson.^{43,44} Este modelo supone que se alcanza un equilibrio cuando la electronegatividad media χ_P de los precursores hidrolizados $[\text{V}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(5-h)+}$ se hace igual a la electronegatividad media de la solución acuosa. En tales soluciones los protones están deslocalizados sobre el conjunto de la red de enlaces de hidrógeno. Como resultado la electronegatividad de los protones solvatados se hace igual a la de las moléculas de agua y la electronegatividad de la solución acuosa cambia con el pH. Ésta decrece linealmente con el pH según la expresión:

$$\chi_{ac} = \chi_{ac}^0 - \lambda \text{pH}$$

que conduce a la expresión⁴⁴

$$\chi_{ac} = 2.732 - 0.035 \text{pH}$$

La electronegatividad media de la solución acuosa decrece linealmente con el pH desde 2.732 a pH 0 hasta 2.242 a pH 14, mientras la proporción de hidrólisis se incrementa desde 4.5 $[\text{VO}_2(\text{OH}_2)_4]^+$ a $h = 6.2$.

A pH muy bajo ($\text{pH} < 2$), el “modelo de carga parcial” da un valor de $h = 4$ y el precursor de V^{5+} correspondería a $[\text{V}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^+$. Sin embargo, tiene lugar una transferencia protónica entre los grupos V-OH para reducir la carga positiva del V, lo que conduce a la formación de cationes vanadilo $[\text{VO}_2(\text{OH}_2)_4]^+$ (coordinación de $\text{V}^{5+} = 6$) o $[\text{VO}_2]^+$, en los que dos dobles enlace $\text{V}=\text{O}$ se forman en posiciones *cis*.⁴⁵

Con pH superior a 6 los enlaces V-O se hacen más covalentes y la coordinación del V^{5+} decrece a 4, apareciendo la especie tetra-coordinadas $[\text{H}_n\text{VO}_4]^{3-n}$. Este cambio de coordinación puede detectarse a simple vista. El color de V^{5+} ($3d^0$) se debe a transferencia desde los orbitales de enlace del oxígeno a los orbitales vacíos d del V.

Estas bandas de transferencia de carga se desplazan al UV cuando el desdoblamiento del campo del cristal de los orbitales *d* decrece. Así, las soluciones que contienen las decavanadatos de V^{5+} en coordinación 6 son de color anaranjado, mientras que aquellas que contienen metavanadatos con V^{5+} en coordinación 4 son incoloras. En el Capítulo 5 se mencionará este cambio de color en los vanadatos preparados en relación al pH de la solución que se prepara con los reactivos de partida. Las especies tetraédricas $[H_nVO_4]^{3-n}$ pierden protones progresivamente cuando el pH aumenta, conduciendo a especies $[VO_4]^{3-}$ a pH superior a 12. La Figura 3.9 presenta la evolución del factor de hidrólisis *h* para V^{5+} en solución acuosa, en función del pH.

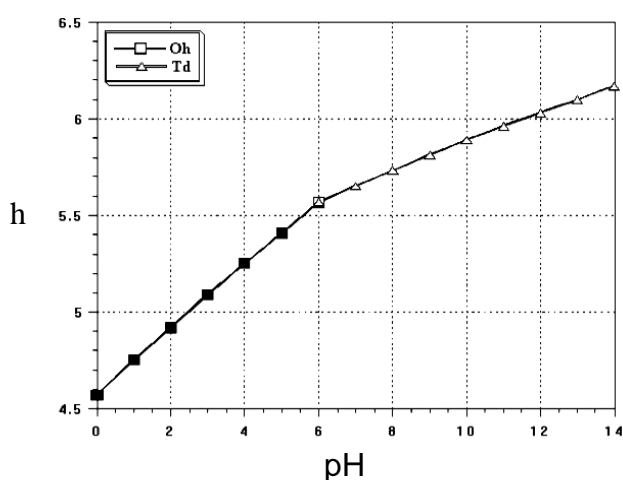
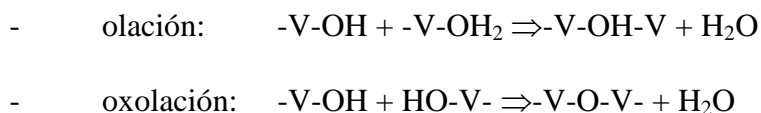


Figura 3.9. Factor de hidrólisis *h* de los precursores de V^{5+} $[V(OH)_h(OH_2)_{6-h}]^{(5-h)+}$ en función del pH.⁴⁶ El punto de inflexión marca el paso de la coordinación octaédrica (cuadrados) a tetraédrica (triángulos) de las especies en solución.

B) Reacciones de condensación

En realidad las especies monoméricas sólo se observan en soluciones muy diluidas. La condensación ocurre cuando aumenta la concentración de V^{5+} en la solución. El proceso de condensación supone fundamentalmente dos reacciones:



Ambas reacciones implican la *adición nucleofílica* de grupos $OH^{\delta-}$ en cationes positivos $V^{\delta+}$. Para que ocurra la condensación se requieren grupos hidroxilo V-OH, pero la reacciones de olación, en las que las moléculas lábiles de agua ya están formadas, son cinéticamente más favorables, esto es, más rápidas, que la oxolación.

A pH bajo, los precursores vanadilo $[\text{VO}_2]^+$ no pueden conducir a especies condensadas, y para que ocurra la precipitación deben añadirse aniones a la solución, por ejemplo los vanadil-fosfatos $\text{VOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, en que los cationes $[\text{VO}_2]^+$ están rodeados de aniones fosfato, pero no se forman enlaces V-O-V.⁴⁷

La precipitación de V_2O_5 tiene lugar a $\text{pH} \approx 2$, por policondensación del precursor neutro $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2]^0$, en el que una molécula de agua está situada según el eje z en dirección opuesta al enlace doble $\text{V}=\text{O}$, véase la Figura 3.10a. La condensación no puede producirse en esta dirección, ya que no hay un grupo $-\text{V}-\text{OH}$, y sólo puede ocurrir en el plano xy , donde hay 3 enlaces $-\text{V}-\text{OH}$ y uno $-\text{V}-\text{OH}_2$. La oxolación según la dirección $\text{HO}-\text{V}-\text{OH}_2$ (eje x) tiene lugar más rápidamente que la oxolación en la dirección de $\text{HO}-\text{V}-\text{OH}$ (eje y), y así se formarán primeramente cadenas de pirámides de base cuadrada VO_5 con vértices compartidos, y después esas cadenas al unirse entre sí por oxolación según el eje y producen una estructura de óxido de vanadio en capas constituidas por dobles cadenas de pirámides VO_5 que comparten aristas, véase el esquema con estas estructuras que se muestra en la Figura 3.11. Las interacciones bipolares entre grupos $\text{V}=\text{O}$ vecinos favorecen la estructura en capas, que además se estabilizan porque esos grupos $\text{V}=\text{O}$ de pirámides que comparten aristas están situados en lados diferentes del plano. Las moléculas de agua pueden intercalarse con facilidad entre esas capas por enlaces de hidrógeno. Este mecanismo en dos pasos puede explicar la estructura tipo “cinta” de los geles de composición $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que ha sido descrita como dobles capas de V_2O_5 constituidas por unidades piramidales de base cuadrada de composición $[\text{VO}_5]$, con moléculas de H_2O intercaladas.^{42,48,49,50}

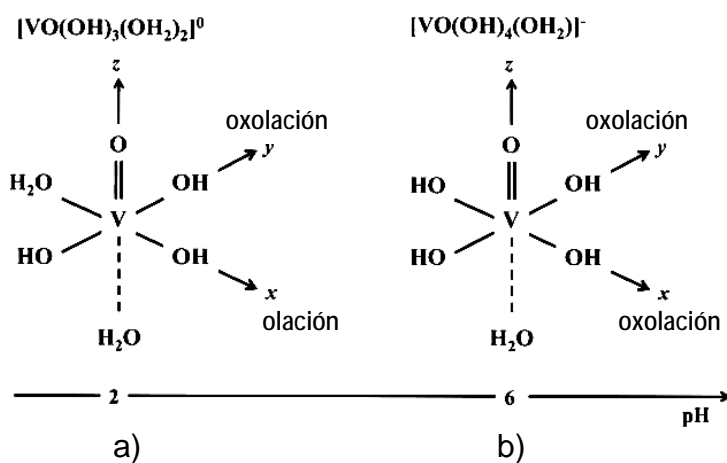


Figura 3.10. Estructura de los precursores moleculares de V^{5+} en solución acuosa en el rango de pH de 2 a 6.

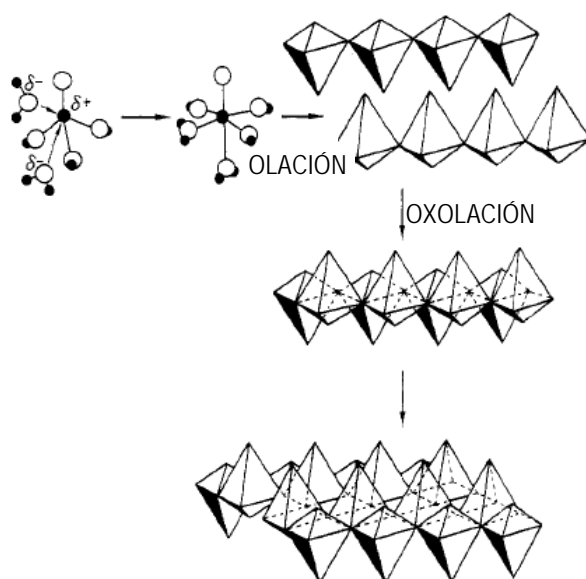
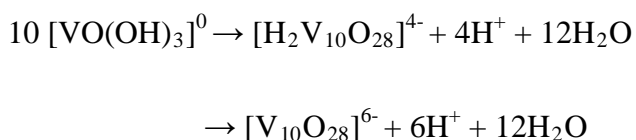


Figura 3.11. Posibles mecanismos de condensación conducentes a la aparición de geles de V_2O_5 a partir del precursor neutro ($h = 5$) $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$

A pH superior a 2 y con concentraciones elevadas de V^{5+} aparecen en la solución agregados de especies aniónicas decavanádicas $[V_{10}O_{28}]^{6-}$. Estas entidades tridimensionales (3D) están constituidas por agregación de 10 octaedros $[VO_6]$ que comparten aristas, véase la Figura 3.12a, con los grupos $V=O$ dirigidos radialmente hacia el exterior del cluster, y se forman por *condensación nucleofílica* del precursor neutro $[VO(OH)_3]^0$:



Las especies decavanádicas son ácidos fuertes que pierden protones espontáneamente en agua, produciendo soluciones de color amarillo de ácido decavanádico $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$, la forma más protonada de las especies decavanádicas, y aniones decavanadato $[V_{10}O_{28}]^{6-}$. Las fases sólidas de decavanadatos precipitan en estas soluciones cuando además hay presentes cationes. Se han descrito varias de estas fases con poliedros de lantánidos trivalentes situados entre los agregados $[V_{10}O_{28}]^{6-}$,^{51,52,53,54,55,56} véase la Figura 3.12b correspondiente a la estructura de $Er_2V_{10}O_{28} \cdot 25H_2O$.

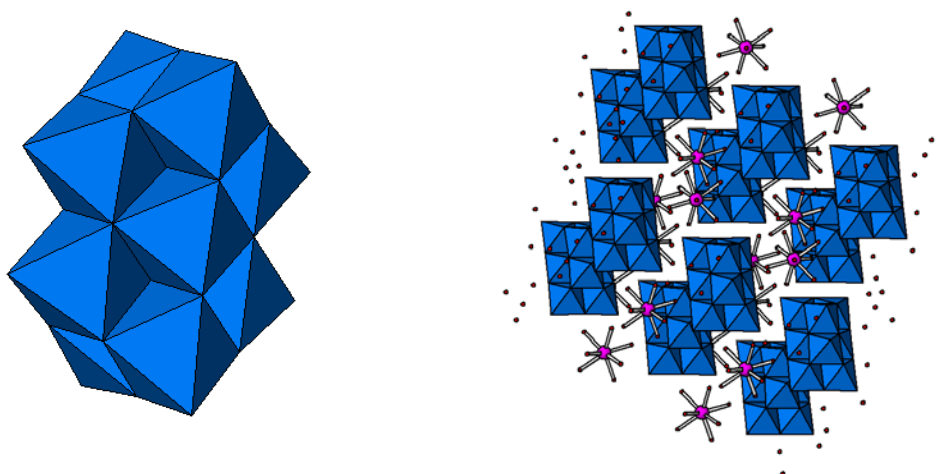


Figura 3.12. a) Anión decavanadato $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ constituido por 10 octaedros $[\text{VO}_6]$ que comparten aristas; b) Estructura de $\text{Er}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ con poliedros ErO_8 entre los clusters de $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$.

A $\text{pH} \approx 6-7$ se forman especies moleculares de V^{5+} con estructura laminar, que se originan por condensación del precursor aniónico $[\text{VO}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)]^-$ resultante de la pérdida de protones en el anterior precursor neutro cuando se incrementa el pH , véase el esquema de este precursor en la Figura 3.10b. La condensación no puede tener lugar según la dirección $\text{O}-\text{V}-\text{OH}_2$, como en el caso anterior, pero las reacción de oxolación son ahora cinéticamente equivalentes en el plano xy , lo que conduce a la aparición de estructuras laminares. La unión entre las pirámides $[\text{VO}_5]$ es parecida a la que existe en V_2O_5 , formándose capas cargadas negativamente de composición $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^-$.

La coordinación de V^{5+} decrece por encima de $\text{pH} \approx 6-7$, apareciendo precursores tetraédricos $[\text{H}_n\text{VO}_4]^{(3-n)-}$, que experimentan una pérdida progresiva de protones con el incremento del pH . En el rango de $\text{pH} 6-9$ la condensación de precursores $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$ produce metavanadatos cíclicos o en cadenas. Las especies cíclicas, como $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$, están presentes en solución, mientras que los metavanadatos en cadenas se forman en estado sólido. Estos últimos están constituidos por cadenas simples de tetraedros $[\text{VO}_4]$ compartiendo vértices, como en KVO_3 , o por dobles cadenas de bipirámides trigonales $[\text{VO}_5]$ que comparten aristas, como en $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A pH superior a 9 los precursores moleculares de V^{5+} son $[\text{HVO}_4]^{2-}$, y finalmente por encima de $\text{pH} \approx 12$ sólo existen las unidades tetraédricas sin protones $[\text{VO}_4]^{3-}$.^{42,46} Así pues, con $[\text{HVO}_4]^{2-}$ sólo es posible una oxolación limitada, lo que producirá compuestos con estructura tipo “cinta”

constituida por tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$, de forma similar a la descrita para los compuestos V_2O_5 constituidos por pirámides de $[\text{VO}_5]$, mientras que a pH muy elevados sólo existirán ortovanadatos 3D basados en tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$.

3.4.2 Evolución de los precursores moleculares de V^{5+} con el tratamiento hidrotermal: Óxidos de Vanadio nanoestructurados

A temperatura ambiente existe una correlación directa entre la estructura molecular de los precursores de V^{5+} en solución y los aniones vanadato en la especie sólida precipitada. Sin embargo, cuando se realiza posteriormente el tratamiento hidrotermal de la solución preparada son las condiciones del tratamiento, el pH del medio de reacción, la temperatura y la duración de la reacción, así como la naturaleza de los demás iones presentes, los que van a tener una influencia decisiva en la forma en que estos precursores se estructuran y auto-organizan, dando lugar a morfologías similares a las descritas para los óxidos de Vanadio.

3.4.2.1 Óxidos de Vanadio 1D y 2D

Durante la última década se han descrito un buen número de polioxovanadatos con estructuras 1D o 2D, nanoagujas, nanofibras, nanocintas o nanohojas, entre otras denominaciones. Estas morfologías están generalmente relacionadas con la estructura laminar del V_2O_5 con estructura ortorrómbica. La temperatura y el pH son los principales parámetros que controlan dichas morfologías. Por ejemplo, el calentamiento de V_2O_5 con tetrametilamonio $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ (TMAOH) conduce a diferentes compuestos laminares dependiendo del pH.⁵⁷ Se obtienen partículas (TMA)[V_{20}O_8] tipo cinta a pH 3, cuya estructura 2D está constituida por cadenas de octaedros $[\text{VO}_6]$ que comparten aristas, que se unen por vértices para formar las láminas [V_{20}O_8]. También se obtienen partículas laminares (TMA)[V_4O_{10}] a pH 6, con las capas del óxido hechas de cadenas dobles de pirámides de base cuadrada $[\text{VO}_5]$ que comparten vértices y aristas entre sí, y que se unen a otras cadenas compartiendo vértices. En ambos casos la estructura es próxima a la de V_2O_5 , y la principal diferencia entre ambos polivanadatos es la forma de las partículas, cuya anchura crece con el pH. Ello se explica en función del precursor molecular hidrolizado presente, el precursor neutro $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2]^0$ a pH ~3, para el que las reacciones de olación según $\text{V}-\text{OH}_2$ son más rápidas que las reacciones de oxolación según los enlaces $\text{V}-\text{OH}$, lo que implica el crecimiento anisotrópico de nanocintas (TMA)[V_{20}O_8], o el precursor aniónico

$[\text{VO}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^-$ a pH ~ 6 , con el que sólo tienen lugar reacciones de oxolación en el plano xy , según los cuatro enlaces equivalentes V-OH , y por tanto aparecerán partículas 2D de composición $(\text{TMA})[\text{V}_4\text{O}_{10}]$.

Como regla general, la evolución de las formas 1D a las 2D se produce cuando el pH aumenta, lo que sería el resultado del mayor grado de pérdida de protones de la cuarta molécula de H_2O en el plano ecuatorial xy , y en consecuencia la disminución de la condensación por olación. Según este mecanismo se ha descrito la formación de nanocables,^{58,59,60} nanofibras,^{61,62} nanocintas,^{63,64,65,66,67} nanovigas,^{68,69} y nanohojas.⁷⁰ El caso de las nanocintas de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ es particularmente interesante. Se obtienen por síntesis hidrotermal de suspensiones de V_2O_5 , a 190 °C durante 24 h, y la anchura de las nanocintas puede controlarse ajustando el pH, desde 100 nm a pH 3 hasta 1 μm a pH 5.^{71,72,73,74} véanse las imágenes en la Figura 3.13.

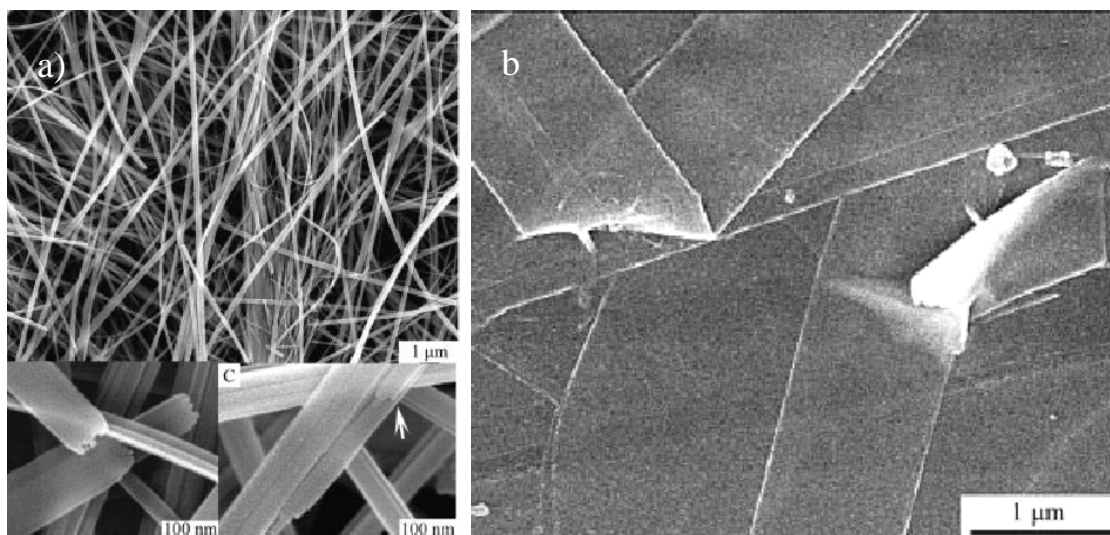


Figura 3.13. Nanocintas de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ sintetizadas con pH en el rango 3-5: a) Con pH 4; b) Con pH 5.

3.4.2.2 Nanotubos de óxidos de Vanadio

Los nanotubos de VO_x fueron descritos inicialmente a finales de los 90 del siglo pasado.^{75,76} Llegan a tener varias micras de longitud, y son un buen ejemplo de estructuras tubulares multicapas. Las paredes del tubo pueden contener hasta 30 láminas, dando lugar a diámetros exteriores de hasta 1 μm . Existe una amplísima literatura que recoge la descripción de estas estructuras y su formación, y sus propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas, y fundamentalmente electroquímicas, véase, por ejemplo, la compilación realizada por Livage.

Los nanotubos VO_x se forman por reacción hidrotermal a temperaturas de aproximadamente $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante unos cuantos días, en presencia de alquilaminas de cadena larga, como la hexadecilamina, y con diferentes reactivos de V, tales como V_2O_5 , alcoxidos $\text{VO}(\text{OR})_3$, VOCl_3 o NH_4VO_3 , véase la Figura 3.14. En todos los casos en la solución se forman inicialmente óxidos de V laminares, que después se enrollan dando lugar a los nanotubos. La observación durante la síntesis hidrotermal de la coexistencia de nanotubos y hojas no enrolladas de VO_x confirma el mecanismo anterior. De hecho, la densidad de las estructuras laminares va disminuyendo con el tiempo de reacción mientras se forman más y más nanotubos, hasta que sólo se observan nanotubos después de unos cuantos días de reacción.

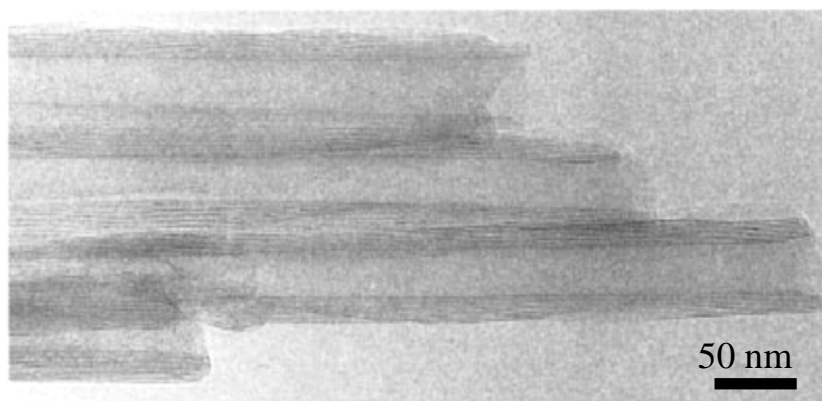


Figura 3.14. Imagen TEM de nanotubos VO_x preparados por síntesis hidrotermal utilizando la alquilamina con 16 grupos CH_2 y una solución de V^{5+} .

Dos procesos parecen estar implicados en la formación de los nanotubos de VO_x : la intercalación de moléculas orgánicas entre las láminas del óxido, y la reducción de los iones V^{5+} . Para la intercalación entre las capas de óxido se ha utilizado una amplia gama de especies moleculares, típicamente alquilaminas de cadena larga, bien aminas primarias $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$, o diaminas $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$. Antes del tratamiento hidrotermal la dispersión con la mezcla de la alquilamina y el óxido de V debe dejarse envejecer, para inducir el proceso de intercalación. El tamaño de las moléculas orgánicas intercaladas es importante en orden a disminuir la interacción entre las capas del óxido, de forma que las capas exfoliadas de V_2O_5 puedan comportarse libremente en la dispersión. De hecho, las aminas más cortas no producen nanotubos de VO_x .

Por otra parte, las moléculas orgánicas también favorecen la reducción del V^{5+} a V^{4+} , tal como se observa con el cambio de color de la dispersión, que pasa de naranja-amarillo a verdoso y negro. Ya que V^{4+} es considerablemente mayor que V^{5+} ($r_{\text{V}^{4+}} =$

0.85 \AA , $r_{\text{V}^{5+}} = 0.49 \text{ \AA}$), se producirá un importante grado de tensión que favorece la curvatura de las láminas de VO_x .

3.4.2.3 Óxidos de Vanadio nanoestructurados

El tratamiento hidrotermal de las dispersiones de V^{5+} conduce tal como se ha indicado a la aparición de formas 1D y 2D. Sin embargo, un paso más que puede alcanzarse dependiendo de las condiciones hidrotermales es la auto-organización de tales estructuras en otras más complejas tales como esferas, o las denominadas tipo “nano-flor” o tipo “nano-erizo”, entre otras.

Se han obtenido gavillas o haces de óxido de V constituidos por decenas de nanofibras, nanocables o nanovigas, con diámetros de individuales de 30-50 nm y longitudes de 3 - 7 μm . El uso de ultrasonidos antes de la reacción hidrotermal induce la dispersión de las láminas del óxido de V que se enrollan formando las estructuras 1D, y que después se auto-organizarán uniéndose entre sí para dar lugar a las gavillas.^{77,78}

También se han preparado microesferas huecas de V_2O_5 por auto-organización de nanovigas,⁷⁹ así como microesferas hechas de partículas densamente empaquetadas y nanovigas unidas entre sí radialmente.⁸⁰ Pero quizás la morfología más sorprendente descrita para los óxidos de V estructurados es la de los agrupamientos esféricos que parecen micro-erizos.^{81,82} Se han preparado por tratamiento hidrotermal de una dispersión etanólica de tri-isopropóxido de V y alquilaminas. El compuesto laminar se forma primeramente con las alquilaminas intercaladas entre las láminas del óxido, y las láminas se auto-organizan como estructuras de tipo abanico. Las láminas se enrollan formando tubos VO_x que se unen entre sí radialmente, véase la Figura 3.15.

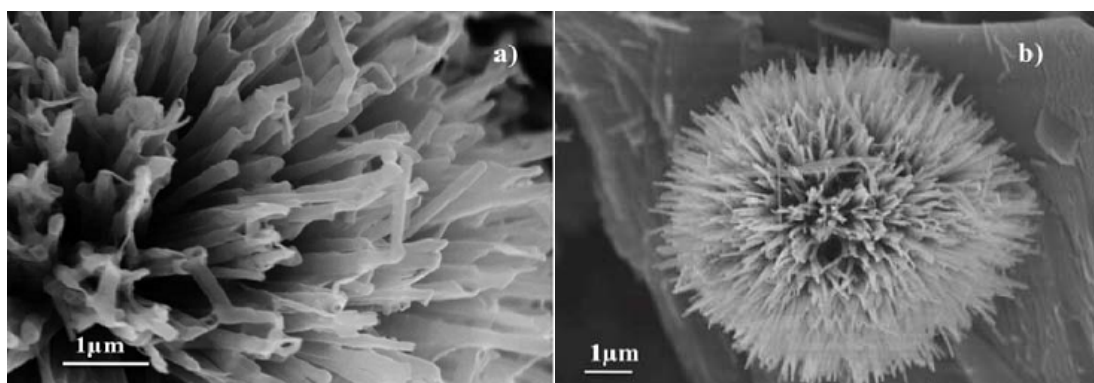


Figura 3. 15. Nanotubos de VO_x y su auto-organización formando “micro-erizos de mar”.

3.5. Recubrimiento de la superficie de las nanopartículas con SiO₂ como estrategia para minimizar pérdidas en la emisión óptica

Aunque los métodos actuales de síntesis de nanopartículas dopadas con Ln³⁺, y entre ellos los procesos hidrotermales en condiciones suaves de presión y temperatura permiten un control preciso tanto del tamaño como de la morfología de las mismas, se ha observado que generalmente la reducción del tamaño se hace a expensas de la eficiencia radiativa de las emisiones ópticas.⁸³

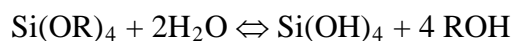
La estrategia seguida en esta Tesis para conservar la eficiencia de la emisión óptica de los Ln³⁺ con respecto a la que presentan los monocristales de GdVO₄ ha buscado minimizar los efectos de la extinción de la luminiscencia producida por defectos y especies adsorbidas en la superficie de las nanopartículas preparadas por vía hidrotermal. Para ello esas nanopartículas se han encapsulado con una capa de un material ópticamente inerte, óxido de Silicio SiO₂ amorfo.

3.5.1 Reacciones de silanización

En las últimas dos décadas se ha producido un desarrollo notable de las aplicaciones de una familia de compuestos híbridos órgano-inorgánicos con Silicio, los denominados silanos, alcoxidos Si(OR)₄ donde R es un grupo orgánico, en procedimientos de recubrimiento de metales contra su corrosión,⁸⁴ ya que esos compuestos actúan como promotores de la adhesión entre el sustrato metálico y el recubrimiento orgánico aplicado.⁸⁵ La química de los silanos y los mecanismos de interacción de esas moléculas con el sustrato metálico y con el recubrimiento orgánico están muy bien documentadas.⁸⁶ Más recientemente se ha producido la transferencia de ese conocimiento al uso de los silanos en reacciones de depósito de capas protectoras de óxido de Si amorfo sobre la superficie de las nanopartículas (reacciones de “silanización”). En realidad, se trata de una adaptación del proceso de crecimiento de esferas de SiO₂ de tamaño controlado descrito por Stöber *et al*,⁸⁷ mediante el cual se produce el recubrimiento *in situ* de las nanopartículas inmersas en una solución H₂O/alcohol del precursor silano, con pH alcalino y a temperatura ambiente. Este recubrimiento, con espesor controlado, ofrece la posibilidad de preservar la integridad de la emisión óptica proveniente de los Ln³⁺ en las nanopartículas, ya que minimizaría las pérdidas por desexcitación no radiativa en la superficie de las mismas. Las reacciones de silanización son un proceso *sol-gel* que ocurre en cuatro etapas:

- i) Hidrólisis de las moléculas de los alkóxidos de Silicio
- ii) Reacciones de condensación y polimerización de monómeros para formar cadenas
- iii) Crecimiento de las cadenas
- iv) Aglomeración de las estructuras poliméricas seguida de la formación de la estructura de la capa

La hidrólisis ocurre en presencia de agua. Las moléculas del alkóxido de Si generan grupos Si-OH a partir de los grupos Si-OR, siguiendo los pasos que aparecen en la Figura 3.16, de forma que la expresión final de la hidrólisis vendría dada por la siguiente reacción:



siendo los alcoholes subproductos de la hidrólisis. Sin entrar en detalles hay que señalar que las reacciones de hidrólisis se ven afectadas por un gran número de parámetros, tales como la temperatura, el pH, la naturaleza de los alkóxidos, el envejecimiento de la solución, etc., que modifican la cinética de esta reacción.

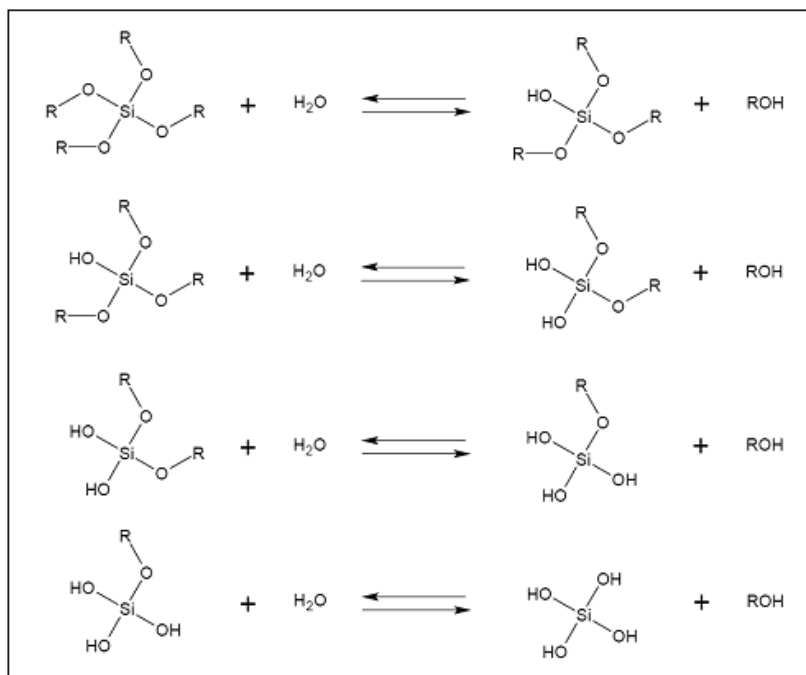


Figura 3.16. Pasos sucesivos en la reacción de hidrólisis de un tetraalkóxido de Silicio

Es necesaria la presencia de un número suficiente de grupos silanol Si-OH para interaccionar con la superficie de la nanopartícula, ya que sólo estas especies hidrolizadas pueden conducir a la formación de enlaces covalentes fuertes con la superficie. Usualmente, una cantidad establecida de nanopartículas preparadas se introduce en la solución de silano con las moléculas hidrolizadas. Esta solución se ajusta a pH básico. De esta forma, las moléculas de silano hidrolizadas en solución se ponen contacto con grupos hidroxilo sobre la superficie de las nanopartículas. Los grupos silanol pueden interaccionar no sólo entre ellos mismos, sino también con los grupos hidroxilo en equilibrio en la superficie de las nanopartículas. Y este es un punto crítico en el depósito de la capa de SiO₂ sobre las nanopartículas: la superficie de las nanopartículas tiene que ser rica en grupos hidroxilo para permitir una adsorción suficiente de los grupos silanol, de acuerdo con el mecanismo que se indica en la Figura 3.17.

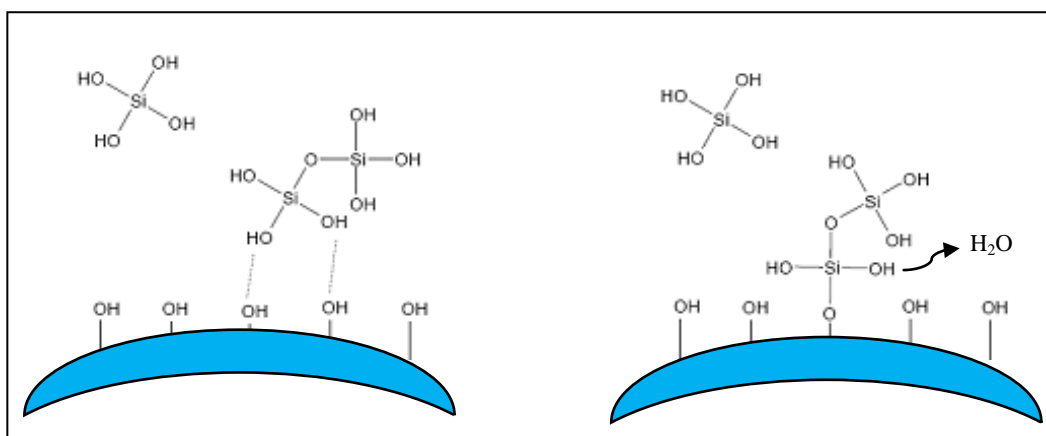
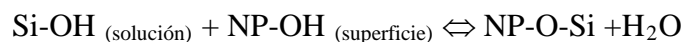
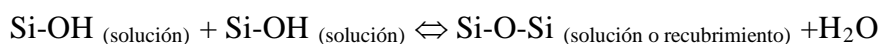


Figura 3.17. Representación esquemática de las reacciones de hidrólisis (a la izquierda) y condensación (a la derecha) de los grupos silanol sobre la superficie de nanopartículas.

Considerando la interacción entre las moléculas del silano y la superficie de la nanopartícula, primeramente se produce la formación de enlaces de hidrógeno débiles entre los grupos hidroxilo en equilibrio sobre la última y los grupos silanol Si-OH (Figura 3.17, izquierda). Después, al secarse la solución, se produce la condensación entre ambos grupos Si-OH e hidroxilo, que conduce a la formación de enlaces covalentes nanopartícula-siloxano, NP-O-Si (Figura 3. 17, derecha), de acuerdo con la siguiente reacción (silanización):



Si la velocidad de hidrólisis es suficientemente alta comparada con la de la condensación entre grupos silanol, se formarán muchos enlaces NP-O-Si, y la partícula quedará satisfactoriamente recubierta por SiO_2 . Por el contrario, si la velocidad de la hidrólisis es pequeña comparada con la de la condensación, se formarán pocos enlaces NP-O-Si con grupos silanol grandes, que además obstaculizan el avance de la condensación de SiO_2 sobre la superficie de la nanopartícula. De hecho, la silanización ocurre en competición con la reacción de condensación de los grupos silanol interaccionando entre ellos mismos, según:



Como resultado de la hidrólisis, seguida de las reacciones de condensación de los grupos alkoxy enlazados al Si, en la superficie de la nanopartícula se forma la capa de recubrimiento de SiO_2 . Las características de la capa dependerán de la química de las moléculas de silano utilizado, de las propiedades de la solución y de las condiciones del depósito. Sin embargo, la estructura final de la capa se puede representar esquemáticamente como se indica en la Figura 3.18

Considerando la Figura anterior, se observa que el número de grupos hidroxilo depende del proceso posterior de secado: Cuanto más alta sea la temperatura o prolongado el tratamiento térmico, menor será el número de enlaces Si-OH no condensados.

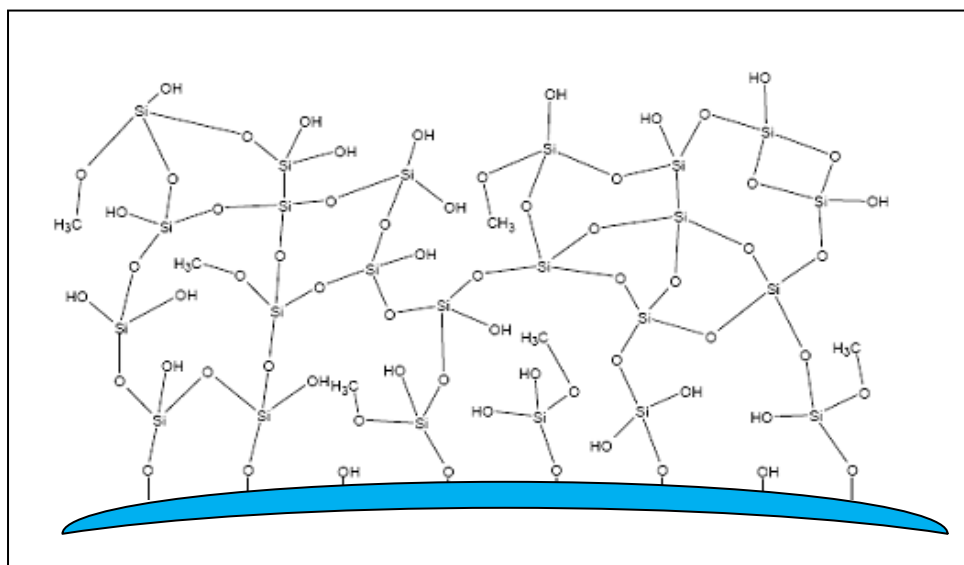
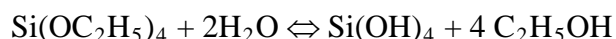


Figura 3.18. Representación bidimensional esquemática de la estructura de una capa de silano en el recubrimiento de la superficie de una nanopartícula.

Los alkóxidos de Si habitualmente utilizados en los procedimientos sol-gel de recubrimiento anti-corrosión de metales son γ Glicidil-oxipropil-trietoxi-silano (γ GPS), metiltrietoxi-silano (MTES) y tetraetoxi-silano (TEOS). En la Figura 3.19 pueden verse las representaciones esquemáticas de estas moléculas: a) γ GPS, es un silano organofuncionalizado compuesto por un corto esqueleto de 3 átomos de C, con una *cabeza* constituida por un Si sustituido con tres grupos etilo ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) y una *cola* que lleva el grupo epoxi. Los enlaces de Si-O pueden hidrolizarse en agua, formándose los enlaces Si-OH, y produciendo las reacciones de condensación de SiO_2 antes indicadas sobre la superficie de la nanopartícula. Sin embargo el enlace Si-C no es susceptible de hidrólisis, y en consecuencia el grupo epoxi estará también presente en el recubrimiento de la nanopartícula; b) MTES, en este caso el Si va unido a tres grupos etilo ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) y un grupo metilo ($-\text{O}-\text{CH}_3$). El enlace Si-metilo es estable en agua, por lo que introduce un descenso en la densidad de enlaces intermoleculares en las especies que se condensan, es decir, que proporcionará un cierto control en la densificación del recubrimiento de la nanopartícula. Aunque las características tanto de γ GPS como de MTES son muy interesantes cuando se trata de producir recubrimientos de metales, ya que el grupo epoxi asegura una interacción eficiente con el recubrimiento orgánico, y el grupo metilo impide la formación de recubrimientos gruesos, y por tanto quebradizos, no son en absoluto aconsejables si de lo que se trata es de preservar las propiedades de la emisión óptica de los Ln^{3+} en la nanopartícula. En efecto, los fonones de alta energía asociados a los grupos orgánicos favorecen la desexcitación no radiativa de los Ln^{3+} en la superficie de las nanopartículas, lo que supone emisiones ópticas menos intensas; c) TEOS, es una molécula muy sencilla constituida por Si enlazado a cuatro grupos ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), y dependiendo de las condiciones de la hidrólisis, todos los enlaces Si-O- CH_2-CH_3 pueden hidrolizarse y formar enlaces Si-OH. Por tanto, la utilización de TEOS resulta muy adecuada para el recubrimiento de nanopartículas, ya que no introduce especies adicionales. La reacción de hidrólisis específica puede escribirse entonces como:



De esta forma, el TEOS es una suerte de “constructor estructural”, ya que inicialmente promueve la formación de una red inorgánica y dominios inorgánicos de Si, y la posterior condensación sólo depositará SiO_2 sobre la superficie de la nanopartícula. El recubrimiento de SiO_2 , cuyo espesor podrá controlarse según las

condiciones del proceso sol-gel, constituirá una barrera protectora de la superficie de la nanopartícula.

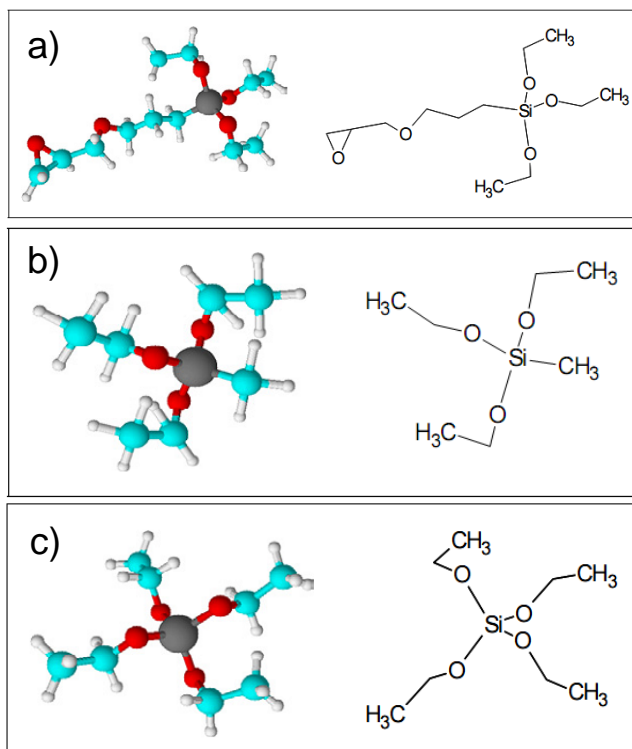


Figura 3.19. Esquemas moleculares de los alcoxidos de Si utilizados usualmente en recubrimientos de metales: a) γ Glicidil-oxipropil-trietoxi-silano (γ GPS). b) Metil-trietoxi-silano (MTES). c) Tetra-etoxi-silano (TEOS).

Aunque en menor medida que los métodos basados en el sistema de reacciones anteriormente descritas, se han desarrollado otros en los que se utilizan las micelas o micelas inversas que se forman en una síntesis en microemulsión para confinar y controlar el recubrimiento de SiO_2 sobre la nanopartículas.^{88,89}

Cuando se consideran las aplicaciones biomédicas de las nanopartículas dopadas con Ln^{3+} , tanto su uso como sondas luminiscentes, como nanotermómetros, o en sistemas de liberación de fármacos,⁹⁰ la “encapsulación” con una capa de SiO_2 proporciona múltiples ventajas a tener en cuenta: i) facilita la dispersión en medio acuoso, así como la aparición de propiedades anfifílicas en las nanopartículas, esto es, una parte hidrofílica, soluble en agua, y otra lipofílica, insoluble en agua, de tal forma que el “cuerpo” de las nanopartículas resulta mucho más estable en un amplio rango de pH y solventes; ii) disminuye la degradación fotoquímica; iii) los grupos silanol de la superficie pueden funcionalizarse con ligandos específicos dependiendo de la actuación de la nanopartículas.

Referencias

- ¹ G. Lohmüller, G. Schmidt, B. Deppisch, V. Gramlich, C. Scherlinger "Die Kristallstrukturen von Yttrium-Vanadat, Lutetium-Phosphat und Lutetium-Arsenat", *Acta Crystallogr.* **B29** 141-142 (1973).
- ² V. H. Schwarz, "Die phosphate, arsenate und vanadate der Seltenen erden", *Z. Anorg. Allg. Chemie* **323** 44-56 (1963).
- ³ C. E. Rice, W. R. Robinson, "Lanthanum orthovanadate", *Acta Crystallogr.* **B32** 2232-2233 (1976).
- ⁴ Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, "Hydrothermal synthesis and crystal structures of zircon-type LaVO_4 and a new compound LaV_3O_9 ", *J. Sol. State Chem.* **152** 486-491 (2000).
- ⁵ B. C. Chakoumakos, M. M. Abraham, L. A. Boatner, "Crystal structure refinements of zircon-type MVO_4 ($\text{M} = \text{Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) ", *J. Sol. State Chem.* **109** 197-202 (1994).
- ⁶ R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallogr.* **A 32** 751-767 (1976).
- ⁷ R. J. Finch, J. M. Hanchar, "Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals, en Zircon-Reviews in Mineralogy & Geochemistry", *Eds. J.M. Hanchar and P.W.O. Hoskin* **53** 1-25 (2003),
- ⁸ T. Graham "On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances" *J. Chem. Soc.* **17** 318-327 (1864).
- ⁹ H. Schroeder, "Properties and applications of oxide layers deposited on glass from organic solutions", *Opt. Acta* **9** 249-254 (1962).
- ¹⁰ M. Dislich, P. Hinz, "History and principles of the sol-gel process and some new multicomponent oxide coating", *J. Non-Cryst. Solids* **48** 1-10 (1982).
- ¹¹ H. Schroeder, G. Gliemerth, US Patent 3,597,252, asignada a Jenaer Glaserk Schott and Gen. 1971.
- ¹² H. Dislich, P. Hinz, R. Kaufmann, US Patent 3,759,683, asignada a Jenaer Glaserk Schott and Gen. 1973.
- ¹³ L. L. Hench, J. K. West, "The sol-gel process", *Chem. Rev.* **90** 33-72 (1990).
- ¹⁴ R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L. M. Ilharco, M. Pagliaro, "The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications", *Chem. Rev.* **113** 6592-6620 (2013).
- ¹⁵ U. Schubert, "Catalysts made of organic-inorganic hybrid materials", *New J. Chem.* **18** 1049-1058 (1994).
- ¹⁶ A. Mujahid, P. A. Lieberzeit, F. L. Dickert, "Chemical sensors based on molecularly imprinted sol-gel materials", *Materials* **3** 2196-2217 (2010).
- ¹⁷ G. Tomandl, M. Mangler, E. Pippel, J. Woltersdorf, "Evidence of nanopores in sol-gel based TiO_2 and TiN ultrafiltration membranes", *Mater. Chem. Phys.* **63** 139-144 (2000).

- ¹⁸ C. Lin, J. A. Ritter, B. N. Popov, "Characterization of sol-gel-derived cobalt oxide xerogels as electrochemical capacitors", *J. Electrochem. Soc.* **145** 4097-4103 (1998).
- ¹⁹ A. Walcarius, D. Mandler, J. A. Cox, M. Collinson, O. Lev, "Exciting new directions in the intersection of functionalized sol-gel materials with electrochemistry", *J. Mater. Chem.* **15** 3663-3689 (2005).
- ²⁰ S. R. Gurkovich, J. B. Blum, "Preparation of monolithic lead titanate by a sol-gel process", en *Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites*, L. L. Hench and D. R. Ulrich (Eds.) 152-160, John Wiley, New York, 1984.
- ²¹ R. Gvishi, U. Narang, G. Ruland, D. N. Kumar, P. N. Prasad, "Novel, organically doped, sol-gel-derived materials for photonics: Multiphasic nanostructured composite monoliths and optical fibers", *App. Organomet. Chem.* **11** 107-127 (1997).
- ²² D. Levy, "Photochromic sol-gel materials", *Chem. Mater.* **9** 2666-2670 (1997).
- ²³ G. Brusatin, M. Guglielmi, P. Innocenzi, A. Martucci, G. Scarinci, "Materials for photonic applications from sol-gel", *J. Electroceram.* **4** 151-165 (2000).
- ²⁴ B. Lebeau, P. Innocenzi, "Hybrid materials for optics and photonics", *Chem. Soc. Rev.* **40** 886-906 (2011).
- ²⁵ M. P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor", US Patent 3,330,697 (1967).
- ²⁶ E. W. Barrera, M. C. Pujol, C. Cascales, J. J. Carvajal, X. Mateos, M. Aguiló, F. Díaz, "Synthesis and structural characterization of Tm:Lu₂O₃ nanocrystals. An approach towards new laser ceramics", *Opt. Mater.* **33** 722-727 (2011).
- ²⁷ E. W. Barrera, M. C. Pujol, C. Cascales, C. Zaldo, K. H. Park, S. B. Choi, F. Rotermund, J. J. Carvajal, X. Mateos, M. Aguiló, F. Díaz, "Spectroscopic characterization of sol-gel synthesized Tm-Lu₂O₃ nanocrystals", *Appl. Phys. B.* **106** 409-417 (2012).
- ²⁸ A. Ikesue, Y. L. Aung, "Ceramic laser materials", *Nature Photonics* **2** 721-727 (2008).
- ²⁹ C. F. Baess, R. E. Mesmer, "Hydrolysis of cations", Wiley: New York, NY, USA, 1976.
- ³⁰ K. Byrappa, M. Yoshimura, "Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing", Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC, Norwich, New York USA, 2001.
- ³¹ W. L. Suchanek, M. L. Lencka, R. E. Riman, "Hydrothermal synthesis of ceramic materials", *Aqueous systems at elevated temperatures and pressures: Physical chemistry in water, steam and hydrothermal solutions*, D.A. Plamer, R. Fernandez-Prini and A.H. Harvey (Eds.), Elsevier, 2004.
- ³² K. Byrappa, T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology", *Prog. Crys. Growth Charact.Mater.* **53** 117-166 (2007).

-
- ³³ G. C. Kennedy “Pressure-Volume-Temperature Relations in water at elevated temperatures and pressures”, *Am. J. Sci.* **248** 540-564 (1950).
- ³⁴ B. R. Pamplin (Editor). “Crystal Growth”, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- ³⁵ W. L. Suchanek, R. E. Riman, “Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders”, *Adv. Sci. Technol.* **45** 184-193 (2006).
- ³⁶ W. T. Yao, S. H. Yu, “Recent advances in hydrothermal synthesis of low dimensional nanoarchitectures”, *Int. J. Nanotech.* **4** 129-162 (2007).
- ³⁷ M. Yoshimura, K. Byrappa, “Hydrothermal processing of materials: past, present and future”, *J. Mater. Sci.* **43** 2085-2103 (2008).
- ³⁸ W. L. Suchanek, K. Byrappa, P. Shuk, R. E. Riman, V. F. Janas, K. S. TenHuisen, “Preparation of magnesium-substituted hydroxiapatite powders by the mechanochemical-hydrothermal method”, *Biomaterials* **25** 4647-4657 (2002) .
- ³⁹ OLI Systems, Inc. Software , 1996-202.
- ⁴⁰ C. Cascales, C. Zaldo, F. Esteban-Betegón, R. Calderón-Villajos, “From porous to dense Tm^{3+} - Lu_2O_3 micro- and nanosized crystalline morphologies designed through hydrothermal precursors: assesment on infrared emission properties”, *CrystEngComm* **14** 3577-3585 (2012).
- ⁴¹ J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, ”Sol–gel chemistry of transition metal oxides”, *Prog. Solid St. Chem.* **18** 259-341 (1988).
- ⁴² J. Livage, “Vanadium Pentoxide Gels”, *Chem. Mater.* **3** 578-593 (1991).
- ⁴³ R. T. Sanderson, “An Interpretation of Bond Lengths and a Classification of Bonds”, *Science* **114** 670-672 (1951).
- ⁴⁴ M. Henry, J. P. Jolivet, J. Livage, “Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation and complexation”, *Struct. Bond.* **77** 154-206 (1992).
- ⁴⁵ A. Sadoc, S. Messaoudi, E. Furet, R. Gautier, E. Le Fur, L. Le Pollès, J. Y. Pivan, ”Structure and stability of VO_2 in aqueous solution: a car-parrinello and static an initio study”, *Inorg. Chem.* **46** 4835-4843 (2007).
- ⁴⁶ J. Livage, “Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Vanadium Oxides”, *Materials* **3** 4175-4195 (2010).
- ⁴⁷ D. Fratzky, T. Götze, H. Worzala, M. Meisel, “The formation of vanadyl phosphate hydrates from aqueous phase: a systematic study”, *Mater. Res. Bull.* **33** 635-643 (1998).
- ⁴⁸ M. Giorgetti, S. Passerini, W. H. Smyrl, “Evidence of bilayer structure in V_2O_5 xerogel”, *Inorg. Chem.* **39** 1514-1517 (2000).

- ⁴⁹ V. Petrov, P. N. Trikalitis, E. S. Bozin, S. J. Billinge, T. Vogt, M. G. Kanatzidis, "Structure of $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ xerogel solved by the atomic pair distribution function technique", *J. Am. Chem. Soc.* **124** 10157-10162 (2002).
- ⁵⁰ C. J. Fontenot, J. W. Wiench, G. L. Schrader, M. Pruski, "17OMAS and 3QMAS NMR investigation of crystalline V_2O_5 and layered $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gels", *J. Am. Chem. Soc.* **124** 8435-8444 (2002).
- ⁵¹ Yu. N. Safianov, N. V. Belov, "Crystal-structure of Neodymium Decavanadate, $\text{Nd}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ", *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **227** 1112-1115 (1976).
- ⁵² Yu. N. Safianov, E. A. Kuzmin, N. V. Belov, "Crystal-structure of Lanthanum Decavanadate, $\text{La}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ", *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **242** 603-605 (1978).
- ⁵³ B. E. Rivero, G. Rigotti, G. Punte, A. Navaza, "Structure of dierbium decavanadate 25-hydrate, $\text{Er}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ ", *Acta Crystallogr.* **40** 715-718 (1984).
- ⁵⁴ B. E. Rivero, G. Punte, G. Rigotti, A. Navaza "Diytterbium decavanadate 24-hydrate, $\text{Yb}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ", *Acta Crystallogr. C* **41** 817-820 (1985).
- ⁵⁵ H. Naruke, T. Yamase, M. Kaneko, "X-Ray structural characterization of $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72** 1175-1179 (1999).
- ⁵⁶ X. H. Peng, Y. Z. Li, L. X. Cai, L. F. Wang, J. G. Wu, *Acta Crystallogr. E Structure Reports online*, **58** i111 (2002).
- ⁵⁷ P. J. Hagerman, R. C. Finn, J. Zubieta, "J. Molecular manipulation of solid state structure: influence of organic components on vanadium oxide architectures", *Solid State Sci.* **3** 745-747. (2001).
- ⁵⁸ F. Zhou, X. Zhao, C. Xuan, L. Li, "Vanadium pentoxide nanowires:hydrothermal synthesis, formation mechanism, and phase control parameters", *Cryst. Growth Des.* **8** 723-727 (2008).
- ⁵⁹ S. Gao, Y. Chen, H. Luo, L. Jiang, B. Ye, M. Wei, K. Wei, "Single-crystal vanadium pentoxide nanowires", *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** 3500-3503 (2008).
- ⁶⁰ J. Muster, G. T. Kim, V. Krstic, J. G. Park, Y. W. Park, S. Roth, M. Burghard, "Electrical transport through individual vanadium pentoxide nanowires", *Adv. Mater.* **12** 420-424 (2000).
- ⁶¹ G. T. Kim, J. Muster, V. Krstic, J. G. Park, Y. W. Park, S. Roth, M. Burghard, "Field-effect transistor made of individual V_2O_5 nanofibers", *Appl. Phys. Lett.* **76** 1875-1877 (2000).
- ⁶² G. Gu, M. Schmid, P. W. Chiu, A. Minett, J. Frayssé, G. T. Kim, S. Roth, M. Kozlov, E. Muñoz, R. H. Baughman, " V_2O_5 nanofibre sheet actuators", *Nature* **2** 316-318 (2003).
- ⁶³ C. K. Chan, H. Peng, R. D. Twisten, K. Jarausch, X. F. Zhang, Y. Cui, "Fast, completely reversible Li insertion in vanadium pentoxide nanoribbons", *Nano Letters* **7** 490-495 (2007).

- ⁶⁴ G. Li, S. Pang, L. Jiang, Z. Guo, Z. Zhang, “Environmentally friendly chemical route to vanadium oxide single-crystalline nanobelts as a cathode material for lithium-ion batteries”, *J. Phys. Chem. B.* **110** 9383-9386 (2006).
- ⁶⁵ B. Li, Y. Xu, G. Rong, M. Jing, Y. Xie, “Vanadium pentoxide nanobelts and nanorolls: from controllable synthesis to investigation of their electrochemical properties and photocatalytic activities”, *Nanotech.* **17** 2560-2566 (2006).
- ⁶⁶ C. Lu, Z. Ding, R. H. Lipson, “A new chimie douce approach to crystalline vanadium pentoxide Nanobelts” *J. Mater. Chem.* **19** 6512-6515 (2009).
- ⁶⁷ C. V. Subba Reddy, S. I. Mho, R. R. Kalluru, Q. L. Williams, “Hydrothermal synthesis of hydrated vanadium oxide nanobelts using poly(ethylene oxide) as a template”, *J. Power Sources* **179** 854-857 (2008).
- ⁶⁸ N. Pinna, U. Wild, J. Urban, R. Schlögl, “Divanadium pentoxide nanorods”. *Adv. Mater.* **15** 329-331 (2003).
- ⁶⁹ S. Pavasupree, Y. Suzuki, A. Kitiyanan, S. Pivsa-Art, S. Yoshikawa, “Synthesis and characterization of vanadium oxides nanorods “, *J. Solid State Chem.* **18** 2152-2158 (2005).
- ⁷⁰ S. Pang, G. Li, Z. Zhang, “Synthesis of polyaniline-vanadium oxide nanocomposite nanosheets”, *Macromol Rapid Commun.* **26** 1262-1265 (2005).
- ⁷¹ K. H. Chang, C. C. Hu, “H₂V₃O₈ single-crystal nanobelts: Hydrothermal preparation and formation mechanism”, *Acta Mater.* **55** 6192-6197 (2007).
- ⁷² H. Qiao, X. Zhu, Z. Zheng, L. Liu, L. Zhang, “Synthesis of V₃O₇·H₂O nanobelts as cathode materials for lithium-ion batteries”, *Electrochem. Commun.* **8** 21-26 (2006).
- ⁷³ S. Gao, Z. Chen, M. Wei, K. Wei, H. Zhou, “Single crystal nanobelts of V₃O₇·H₂O: a lithium intercalation host with a large capacity”, *Electrochim. Acta* **54** 1115-1118 (2009).
- ⁷⁴ G. C. Li, S. P. Pang, Z. B. Wang, H. R. Peng, Z. K. Zhang, “Synthesis of H₂V₃O₈ single-crystal Nanobelts”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **11** 2060-2063 (2005).
- ⁷⁵ M. E. Spahr, P. Bitterli, R. Nesper, M. Muller, F. Krumeich, H. U. Nissen, “Redox active nanotubes of vanadium oxide”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** 1263-1265 (1998).
- ⁷⁶ F. Krumeich, H-J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, B. Schnyder, R. Nesper, “Morphology and topochemical reactions of novel vanadium oxide nanotubes”, *J. Am. Chem. Soc.* **121** 8324-8331 (1999).
- ⁷⁷ C. J. Mao, H. C. Pan, X. C. Wu, J. J. Zhu, H. Y. Chen, “Sonochemical route for self-assembled V₂O₅ bundles with spindle-like morphology and their novel application in serum albumin Sensing”, *J. Phys. Chem. B* **110** 14709-14713 (2006).
- ⁷⁸ G. Li, L. Jiang, H. Peng, “A simple route to V₂O₅·xH₂O bundle-like nanostructures”, *Mater. Lett.* **61** 4070-4072 (2007).

- ⁷⁹ A. M. Cao, J. S. Hu, H. P. Liang, L. J. Wan, "Self-assembled vanadium pentoxide (V₂O₅) hollow microspheres from nanorods and their application in lithium-ion batteries", *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 4391-4395 (2005).
- ⁸⁰ Y. Chen, H. Liu, W. L. Ye, "Preparation and electrochemical properties of submicron spherical V₂O₅ as cathode material for lithium batteries", *Scripta Mater.* **59** 372-375 (2008).
- ⁸¹ C. O'Dwyer, D. Navas, V. Lavayen, E. Benavente, M. A. Santa Ana, G. Gonzalez, S.B. Newcomb, C. M. Sotomayor Torres, "Nano-urchin: the formation and structure of high density spherical clusters of vanadium oxide nanotubes", *Chem. Mater.* **18** 3016-3022 (2006).
- ⁸² V. Lavayen, C. O'Dwyer, M. A. Santa Ana, S. B. Newcomb, E. Benavente, G. Gonzalez, C. M. Sotomayor Torres, "Comparative structural-vibrational study of nano-urchin and nanorods of vanadium oxide", *Phys. Stat. Sol. (b)* **13** 3285-3289 (2006).
- ⁸³ F. Wang, J. Wang, X. Liu, "Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticle", *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 7456-7460 (2010).
- ⁸⁴ D. Zhu, W. J. van Ooij, "Corrosion protection by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane", *Prog. Org. Coat.* **49** 42-53 (2004).
- ⁸⁵ E. P. Plueddemann, "Silane coupling agents", 2nd ed. Plenum Press, New York, 1990.
- ⁸⁶ M. F. Montemor, A. M. Simões, M. G. S. Ferreira, B. Williams, H. Edwards, "The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanized steel", *Prog. Org. Coat.* **38** 17-26 (2000).
- ⁸⁷ W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", *J. Colloid Interface Sci.* **26** 62-69 (1968).
- ⁸⁸ S. T. Selvan, T. T. Tan, J. Y. Ying, "Robust, non cytotoxic, silica-coated CsSe quantum dots with efficient photoluminescence", *Adv. Mater.* **17** 1629-1625 (2005).
- ⁸⁹ C. R. Vestal, Z. J. Zhang, "Synthesis and magnetic characterization of Mn and Co spinel ferrite-silica nanoparticles with tunable magnetic core", *NanoLett.* **3** 1739-1743 (2003).
- ⁹⁰ J. Shen, L. Zhao, G. Han, "Lanthanide-doped upconverting luminescent nanoparticle platforms for optical imaging-guided drug delivery and therapy", *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **65** 744-755 (2013).

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La sección 4.1 de este Capítulo describe las composiciones y el procedimientos de preparación de los vanadatos GdVO_4 dopados con lantánidos trivalentes (Ln^{3+}), con estructura tetragonal del tipo zircón ($I4_1/amd$). Asimismo se detallan los tratamientos posteriores a los que se sometieron las nanopartículas obtenidas a fin de optimizar la eficiencia de su emisión óptica de cara a aplicaciones como marcadores visibles. Se describe también la preparación por co-precipitación de vanadatos YVO_4 dopados con Ln^{3+} , y su depósito sobre sustratos de cuarzo por la técnica de *spray*-pirólisis, enfocado a la preparación de láminas delgadas transparentes para la fabricación de pantallas de color. La sección 4.2 expone las técnicas empleadas en la caracterización de las muestras preparadas, fase cristalina, tamaño, morfología, superficie específica y determinación de especies adsorbidas en la superficie de las nanopartículas. La sección 4.3 presenta las técnicas relativas a la caracterización de la respuesta óptica –vidas medias de fluorescencia, absorción óptica y emisión por *upconversion*, tanto de las nanopartículas preparadas como de las láminas delgadas. Finalmente, la sección 4.4 resume los conceptos que nos permitirán definir y caracterizar el color de las emisiones visibles en los materiales preparados

4.1 Preparación de vanadatos GdVO_4 dopados con lantánidos trivalentes ópticamente activos*

4.1.1 Preparación de micro y nanopartículas por reacción hidrotermal de dispersiones *sol-gel*

Atendiendo a su composición se han preparado dos grandes grupos de muestras de vanadatos GdVO_4 dopados con Ln^{3+} :

- a) 2 mmol de $\text{Gd}_{1-x}\text{Tm}_x\text{VO}_4$, con $x = 0.002, 0.005, 0.010$ y 0.05 , o lo que es lo mismo $0.2, 0.5, 1.0$ y 5.0 % mol Tm. Se emplearon como reactivos NH_4VO_3 (*Cerac*, 99.5 %) y i) nitratos, o ii) cloruros de los Ln^{3+} :
- i) En el procedimiento se emplearon $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Strem Chemicals* con pureza del 99.99 %. La primera etapa es un proceso *sol-gel*, la preparación de una solución acuosa (40 ml de agua destilada) de las cantidades estequiométricas requeridas de los nitratos y de NH_4VO_3 , que se mantiene con agitación magnética durante 10 min. A continuación se ajusta el pH de la

* Por brevedad, en este trabajo nos referiremos a la composición general de las muestras dopadas con Tm^{3+} como $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$, y a la de aquellas sensibilizadas con Yb^{3+} y codopadas con uno o varios Ln^{3+} activadores de la *upconversion* como $\text{Ln}, \text{Yb}:\text{GdVO}_4$. Cuando se indique una composición específica el contenido en cada catión vendrá dado por el subíndice correspondiente en la fórmula.

dispersión, en la que ya está presente el *sol* (la suspensión coloidal de las partículas), a 4 (muestras NIT-pH 4), a 7 (muestras NIT-pH 7) y a 10 (muestras NIT-pH 10), mediante la adición gota a gota de NH_4OH diluido con agitación magnética vigorosa. Se aprecia entonces un incremento notable de la viscosidad de la dispersión, esto es, la formación del *gel*. La dispersión, naranja con pH 4, amarilla con pH 7 y blanca con pH 10, se mantiene con agitación otros 10 min, y a continuación se transfiere a la cápsula de Teflón, que queda llena al ~85 % de su capacidad, y se introduce en el reactor de presión para el tratamiento hidrotermal a 185 °C. La presión autógena en el interior de la cápsula puede establecerse según el nivel de llenado consultando el gráfico Presión-Volumen-Temperatura que se mostró en la Figura 3.4. Los tratamientos hidrotermales se prologan durante 2 ½ h, 6 h, 13 h y 24 h. En total, para cada composición $\text{Gd}_{1-x}\text{Tm}_x\text{VO}_4$ indicada más arriba se prepararon doce muestras, cuatro con cada uno de los tres pH, según los anteriores tiempos de tratamiento hidrotermal.

- ii) Para la ruta de preparación con los cloruros de Gd(Tm), éstos se sintetizaron previamente empleando las cantidades estequiométricas requeridas de los sesquióxidos Gd_2O_3 y Tm_2O_3 , *WuXi YiFeng Rare Earth Co Ltd.*, 99.99 %), que se disuelven en HCl diluido (10 ml de agua destilada y 5 ml de HCl 38 %) caliente, bajo agitación, hasta llegar a completa sequedad. Se añaden entonces 40 ml de agua destilada y NH_4VO_3 , manteniendo la agitación. Después de ajustar el pH de la dispersión a 4 (CLR-pH 4), 7 (CLR-pH 7) y 10 (CLR-pH 10), ésta se mantiene con agitación magnética durante 10 min, y a partir de este punto el proceso se desarrolló como se ha descrito en la sección anterior 4.1.1a.i. Sin embargo, ya que la dispersión inicialmente preparada con cloruros tiene un pH ~ 6, el ajuste a pH 4 se hizo añadiendo un par de gotas de HCl diluido. Como en el caso anterior, para cada composición $\text{Gd}_{1-x}\text{Tm}_x\text{VO}_4$ se prepararon doce muestras, según el pH y el tiempo de tratamiento hidrotermal.

El producto obtenido de cada tratamiento hidrotermal se separó de la suspensión acuosa por centrifugación, se lavó con agua destilada al menos tres veces centrifugando cada vez, y se secó al aire, a 120 °C, sobre una placa calefactora durante el transcurso de una noche.

Para llevar a cabo análisis adicionales del efecto de las condiciones de la preparación sobre la morfología del material preparado se realizaron otras síntesis

específicas. Estas preparaciones se hicieron con condiciones diferentes relativas a la dispersión inicial, incluyendo un tiempo de envejecimiento sin agitación (de hasta 3 días), o modificando el tiempo que se mantiene su agitación (hasta 24 h), incorporando pH intermedios, pH 5 y pH 8, así como otras duraciones para el tratamiento hidrotermal de la dispersión, desde 1 h a 4 días. Adicionalmente, también se consideraron en el procedimiento de síntesis de muestras de composición $Gd_{1-x}Tm_xVO_4$ seleccionadas periodos de 3 h de inmersión de la dispersión inicial en el baño de ultrasonidos, antes y/o después del tratamiento hidrotermal.

Para las medidas de la vida media de los multipletes 3H_4 y 3F_4 de Tm^{3+} las muestras anteriores se sometieron a un tratamiento térmico a 600 °C durante 5 h.

b) 2 mmol de muestras codopadas con Yb^{3+} (t) y $Ln^{3+} = Tm$ (x), Ho (y), Er (z) con las siguientes composiciones:

- i) Con sólo un lantánido Ln^{3+} , $Gd_{1-t-(x/y/z)}Yb_tLn_{(x/y/z)}VO_4$, $t = 0.005$ hasta 0.99 (desde 0.5 hasta 99 % mol), y $x/y/z = 0.001$ hasta 0.05 (desde 0.1 hasta 5 % mol).
- ii) Codopadas con dos lantánidos, $Ln^{3+} = Tm^{3+}$ y Ho^{3+} , $Gd_{0.85-x-y}Yb_{0.15}Tm_xHo_yVO_4$, $x = 0.01, 0.015, 0.020, 0.025$ (desde 1.0 hasta 2.5 % mol) e $y = 0.002, 0.005, 0.008, 0.009, 0.010, 0.011, 0.012, 0.015$ (desde 0.2 hasta 1.5 % mol).
- iii) Incluyendo los tres Ln^{3+} , $Gd_{0.84-y-z}Yb_{0.15}Tm_{0.01}Ho_yEr_zVO_4$, $y = 0.005$ a 0.015 (desde 0.5 hasta 1.5 % mol) y $z = 0.001$ a 0.003 (desde 0.1 hasta 0.3 % mol).

Estas muestras se prepararon utilizando exclusivamente los nitratos de los Ln^{3+} correspondientes, $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ln = Gd, Er, Tm, Ho$, e $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, según el proceso descrito en la sección 4.1.1.a.i. El pH de la dispersión se ajustó a 7, con NH_4OH diluido, y la reacción hidrotermal a 185 °C se llevó a cabo durante 24 h. El resto del proceso, separación, lavado y secado, se llevó a cabo tal como se ha descrito anteriormente para las muestras $Gd_{1-x}Tm_xVO_4$.

La preparación de estos materiales tiene como finalidad la evaluación de la emisión visible por *upconversion* tras excitación infrarroja en ~ 980 nm, así como la generación de luz blanca por combinación de las emisiones visibles roja, verde y azul procedentes de los Ln^{3+} utilizados. Para conseguir la optimización de la eficiencia de las emisiones visibles, las muestras procedentes del tratamiento hidrotermal se procesaron de diferentes formas que incluyen o combinan el tratamiento térmico a 600 °C durante 5 h, el recubrimiento de la superficie de la partícula con una capa de SiO_2 con espesor

controlado, y un tratamiento térmico similar al anterior después del recubrimiento. Así, los materiales cuya *upconversion* se evaluó se clasifican en 6 grupos:

- (0) HT-NR: Muestras hidrotermales sin recocido posterior a la síntesis;
- (1) HT-NR@SiO₂: Muestras HT-NR con recubrimiento de una capa de SiO₂;
- (2) HT-NR@SiO₂+R: Muestras HT-NR@SiO₂ con recocido a 600 °C durante 5 h, posterior al recubrimiento;
- (3) HT-R: Muestras hidrotermales con recocido a 600 °C durante 5 h posterior a la síntesis;
- (4) HT-R@SiO₂: Muestras HT-R con recubrimiento de una capa de SiO₂;
- (5) HT-R@SiO₂+R: Muestras HT-R@SiO₂ con recocido a 600 °C durante 5 h, posterior al recubrimiento;

La formación de la capa de SiO₂ que recubre la superficie de partícula (silanización) supone, tal como se ha descrito en la sección 3.5, la hidrólisis de tetraetoxi-silano (Si(OC₂H₅)₄, TEOS, líquido, *Alfa Aesar* 99 %), catalizada por un base, y la subsecuente condensación de los grupos silanol (Si-OH) en la superficie de la partícula. Esta reacción se llevó a cabo dispersando 1.5 mmol de las muestras Ln, Yb:GdVO₄ anteriormente preparadas en una solución etanólica (40 ml de etanol absoluto, *Emplura Merck* 99.5 % + 4 ml de H₂O destilada) con el pH ajustado a 9 con 0.75 ml of NH₄OH, a la que se añade gota a gota 2 ml de TEOS con agitación constante, que se mantiene durante 4 horas. Adicionalmente, para evaluar el efecto del espesor de la capa de SiO₂ en la eficiencia de la emisión por *upconversion*, se realizó un recubrimiento alternativo empleando 1.5 ml de NH₄OH y 4 ml de TEOS. Finalmente el material obtenido se separa por centrifugación, se lava con etanol y centrifuga hasta tres veces, dejándose secar al aire a 120 °C sobre una placa calefactora durante una noche.

Para los tratamientos hidrotermales se han utilizado reactores de presión, de los denominados de propósito general sin agitación, del modelo 4744 de la firma Parr Instrument Company. El material del que está construido el reactor es acero inoxidable T316, cuyos principales componentes son Fe (65 %), Cr (17 %), Ni (12 %), Mo (2.5 %), Mn (2 %) y Si (1 %). En su interior se dispone una cápsula de Teflón®[†] del modelo 276AC2 de la firma Parr, de 45 ml de capacidad, véanse las Figuras 4.1a y 4.1b. Los

[†] Nombre registrado por duPont para el politetrafluoroetileno, PTFE, un fluoropolímero de carbono.

límites operativos máximos de temperatura y presión son 250 °C y 1800 psig (~127.6 atm), respectivamente. El Teflón® es químicamente inerte, y por tanto proporciona al reactor la protección adecuada contra el ataque de ácidos o bases fuertes a temperaturas de trabajo superiores a las de sus puntos de ebullición. Sin embargo, este material muestra cierta tendencia a la deformación a temperaturas superiores a 150 °C, lo que conlleva un posible desajuste entre la cápsula y su tapa con el tiempo. Asimismo el Teflón® es poroso, y aunque la cantidad de soluto que se pierde en un tratamiento es despreciable, no lo es tanto la migración de los vapores desprendidos a las propias paredes y tapa de la cápsula, que no puede evitarse. El reactor se cierra con una tapa de rosca, y la protección contra la sobrepresión la proporciona un disco de ruptura, que relaja la presión a través de una apertura en la tapa.

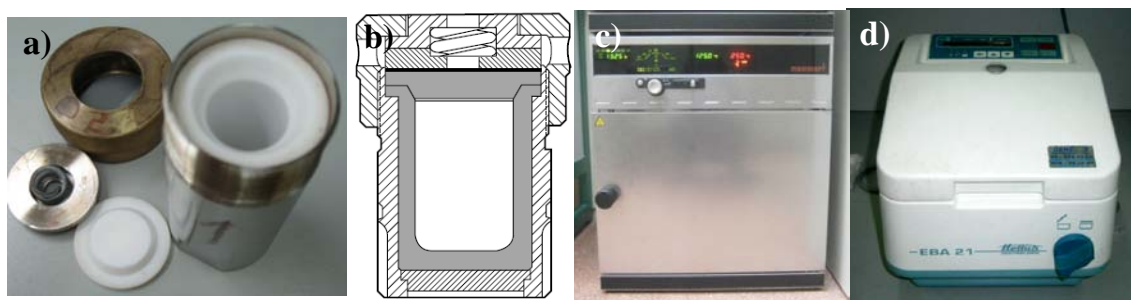


Figura 4.1. Equipamiento utilizado en el proceso de preparación de los vanadatos: a) Vista de las distintas partes y componentes del reactor de presión utilizado en la síntesis hidrotermal. b) Sección del reactor. c) Estufa. d) Centrifugadora.

La Figura 4.1c muestra la estufa Memmert, modelo UNE 200, con temperatura máxima de trabajo a 300 °C y circulación de aire forzada en su interior. Dispone de un controlador de temperatura que permite programar el perfil del tratamiento térmico, típicamente a 185 °C en periodos desde 2 ½ h a 4 días de duración. La Figura 4.1d muestra la centrifugadora de la marca Hettich, modelo EBA 21, utilizada en la separación del material sólido preparado de su medio acuoso de síntesis, así como en las posteriores etapas de lavado. Se programaron ciclos de 7 minutos a 1850 rpm, que se repitieron al menos tres veces, antes de desecar la muestra a 120 °C sobre una placa calefactora durante el transcurso de la noche.

4.1.2 Preparación de micro y nanopartículas por co-precipitación

Por este método se han preparado muestras de Ln, Yb:GdVO_4 y Ln, Yb:YVO_4 , al 20 % mol en Yb^{3+} y con cantidades variables del $\text{Ln}^{3+} = \text{Er, Tm, Ho}$. A dicho fin se

prepararon disoluciones de concentración 0.1 M de Na_3VO_4 y de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Sigma Aldrich* 99.99 %). A un volumen conocido de la disolución de Na_3VO_4 sometido a agitación constante a temperatura ambiente, y cuyo pH inicialmente es 12, se añade gota a gota con una bomba de succión la mezcla de la disolución de nitratos en la cantidad adecuada, por ejemplo, para preparar $\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.20}\text{Y}_{0.78}\text{VO}_4$ se añadieron 15.6 ml, 4 ml y 0.4 ml de las disoluciones del nitrato de Y^{3+} , Yb^{3+} y Er^{3+} , respectivamente, a 20 ml de Na_3VO_4 , véase la Figura 4.2, observándose la precipitación de un material blanco. A medida que se va dejando gotear la solución de nitratos el pH de la mezcla disminuye, así que para controlarlo añade gota a gota NaOH 1M, de tal forma que no sea en ningún momento inferior a 10. Se mantiene la agitación durante 30 minutos cuando ya se ha incorporado toda la mezcla de nitratos. El precipitado blanco se separa por centrifugación tras 3 ciclos a 11000 rpm con agua destilada. Los vanadatos así preparados se utilizaron en la fabricación de láminas delgadas, tal como se describe a continuación.



Figura 4.2. Sistema utilizado en la síntesis por co-precipitación.

4.1.3 Depósito de capas delgadas mediante *spray*-pirólisis

Para obtener una buena uniformidad en las capas delgadas preparadas por *spray*-pirólisis el material preparado por co-precipitación debe desagregarse. Para ello se pone una cantidad conocida en un molino de bolas planetario modelo Fritsch Pulverisette 6, se añaden 30 ml de etilenglicol (ETG, líquido, Solvech > 99.9 %), y se muele a 450 rpm durante 1 hora. El producto obtenido se centrifuga durante 1 ½ h a 11000 rpm para recoger todo el sólido, y se lava dos veces con etanol a 1000 rpm durante 30 min. Se prepara una solución de este material en etanol de tal forma que la concentración sea de

25 gr/l. 2 ml de esta mezcla previamente sometida a ultrasonidos durante 10 min para desagregar aún más las partículas se introducen en el depósito de la pistola de *spray*. Como sustrato se utiliza una lámina de $2 \times 2 \text{ cm}^2$, que se ha cortado con una lima, lavado dos veces con etanol, y sometido a un tratamiento de UV-ozono durante 15 min para asegurar su limpieza. Este sustrato se coloca sobre un bloque de aluminio calentado a 60°C para inducir la evaporación del etanol a la vez que se hace el depósito sobre el mismo. La Figura 4.3 muestra un esquema de la técnica de depósito por *spray*. Los fundamentos de la técnica están descritos con detalle en la Ref. 1.

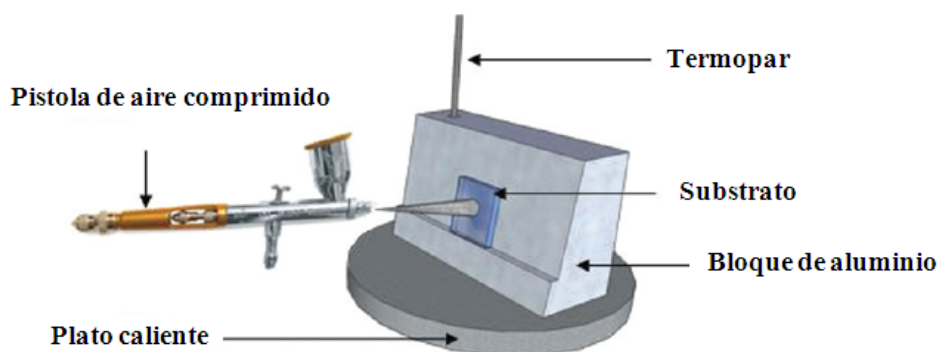


Figura 4.3. Esquema del depósito por *spray*-pirólisis de una capa delgada sobre un sustrato.

4.2 Técnicas de caracterización de los materiales preparados

4.2.1 Caracterización de la fase cristalina: Difracción de rayos X de muestras en polvo

El análisis de materiales por difracción de rayos X (DRX) de una muestra en polvo^{2,3} es una técnica no destructiva muy valiosa en la caracterización de materiales cristalinos, ya que permite identificar la fase o fases cristalinas presentes, y dentro de ciertos límites también un análisis cuantitativo de las mismas. También es extraordinariamente útil en la determinación de la estructura cristalina de una fase determinada, de sus parámetros de la celda unidad a partir de la identificación individual de los máximos de difracción, y junto a estos parámetros otros muchos datos cristalográficos mediante análisis de perfiles por el método de Rietveld.⁴

Cuando un haz de rayos X monocromático llega a un cristal pueden producirse dos tipos de interacciones: a) Inelásticos (con cambio de energía y momento), en los que los fotones interactúan con los átomos de la red cristalina y dan lugar a absorción,

emisión o fluorescencia; b) elásticos (sin pérdida de energía), que dan lugar a reflexión, refracción y difracción de los rayos X.

La forma más sencilla de acceder a la información estructural mediante DRX en polvo es vía la ecuación de Bragg,⁵ en términos de la reflexión de rayos X por conjuntos de planos de la red, que son planos cristalográficos caracterizados por los índices de Miller hkl . Los planos paralelos tienen los mismos índices, y están igualmente espaciados una distancia d_{hkl} . La difracción se basa en la dispersión elástica del haz de rayos X por parte de la materia, y en la interferencia constructiva en determinadas direcciones del espacio de las ondas que están en fase. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π , esto es, un múltiplo n de la longitud de onda λ de los rayos X,

$$\Delta = MP + PN = n\lambda \quad \text{Ec. 4.1}$$

y la ley de Bragg es precisamente la expresión de esta interferencia constructiva, ya que tal como puede verse en la Figura 4.4, geométricamente

$$\Delta = 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ec. 4.2}$$

siendo 2θ el ángulo entre el haz de rayos X incidente y el difractado.

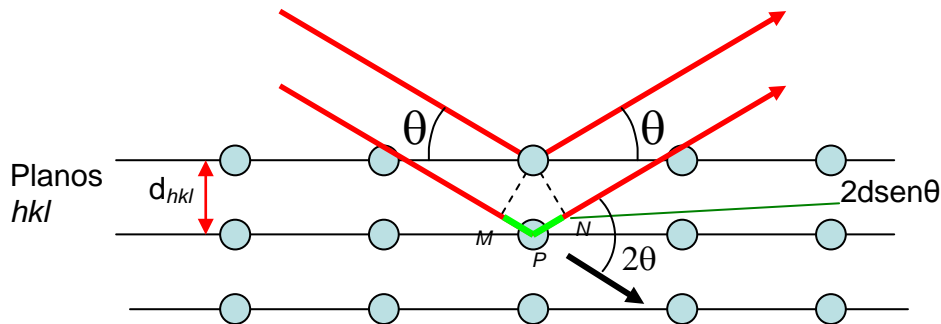


Figura 4.4. Ilustración de la geometría de reflexión de rayos X por dos planos cristalinicos consecutivos.

Debido a que la orientación cristalina de las muestras en polvo es aleatoria, la ley de Bragg se cumple para un barrido en un plano (el definido por el haz incidente y el haz que alcanza el detector) para todos espaciados d_{hkl} de una muestra en polvo.

Cuando los rayos X alcanzan un átomo, el campo eléctrico interacciona con todos los electrones, que entonces emiten una onda prácticamente esférica con la misma

longitud de onda que la radiación incidente. La amplitud de esta onda se denomina *factor de forma atómico*, y depende del número de electrones del átomo, esto es, es proporcional al número atómico. El límite de detección está influenciado por este efecto, esto es, los elementos ligeros producen una difracción débil, mientras que los pesados difractan bien.

Los materiales cristalinos muestran perfiles de DRX con picos en posiciones y con intensidades específicas. Esto se explica por la interacción de las ondas reflejadas por diferentes átomos en diferentes posiciones en la celda unidad, dada por el *factor de estructura*

$$F(hkl) = \sum_n f_n (\cos \Phi_n + i \sin \Phi_n) \quad \text{Ec. 4.3}$$

La suma es sobre los n átomos de la celda unidad y f_n son los factores de forma atómicos de esos n átomos. La fase Φ_n está dada por

$$\Phi_n = 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \quad \text{Ec. 4.4}$$

donde x_n , y_n y z_n son las coordenadas fraccionales del átomo n en la celda unidad, y h , k , l son los índices de Miller de los respectivos conjuntos de planos de la red que dan lugar a la reflexión. Se observa experimentalmente que la intensidad de los picos es proporcional a $|F(hkl)|^2$. Sin embargo, a veces la intensidad determinada experimentalmente en cada reflexión no coincide con la esperada según los cálculos teóricos. Esto puede ser debido a fenómenos de texturizado del polvo, que provocan que no todas las orientaciones cristalinas sean igualmente probables, pero de cualquier forma, este fenómeno no afecta en ningún caso a las posiciones angulares de los picos.

El análisis por DRX también proporciona una estimación del tamaño medio de los dominios cristalinos individuales (dominios con *scattering* coherente), equivalentes a las “nanopartículas primarias cristalinas” en el material preparado,³ a partir de la anchura de las reflexiones observadas. Para ello se emplea la ecuación de Scherrer,⁶

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. 4.5}$$

donde K es una constante relacionada con la forma de las partículas (típicamente 0.9 para esferas), λ es la longitud de onda utilizada en el difractómetro, θ es el ángulo de

Bragg del pico considerado, y β es la anchura a media altura (FWMH) de dicha reflexión, normalmente la más intensa, medida en radianes.

Los experimentos de DRX con muestras en polvo se han realizado a 300 K en un difractómetro Bruker Advanced AXD D8, véase la Figura 4.5, usando radiación Cu K_{α} , $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$, de un tubo de rayos X operado a 40 kV y 30 mA. El barrido se ha realizado en geometría Bragg-Brentano (θ - 2θ), con un detector rápido Lynxeye. La muestra, en polvo, se sitúa en un portamuestras que permanece fijo, siendo los brazos donde están el generador de rayos X y el detector los que rotan en el ángulo adecuado. El rango de barrido ha sido $2\theta = 10^{\circ} - 65^{\circ}$, el tamaño de paso utilizado fue 0.01° , y el tiempo de medida 1.2 s por paso. Para verificar el resultado de la síntesis, el resultado, recogido y procesado en un ordenador, se compara con las fichas de DRX compiladas por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards, del International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD).⁷ Los parámetros de red se determinaron con el *software* Fullprof,⁸ basado en el método de Rietveld.⁴

Las imágenes que aparecen en el Capítulo 3 de la estructura tipo zircón de GdVO_4 , Figuras 3.1 y 3.12, así como otras estructuras de óxidos de Vanadio en el Capítulo 5, Figuras 5.13 y 5.19, se generaron con los datos estructurales utilizando el *software* ATOMS.⁹ Las simulaciones de la morfología de crecimiento de las partículas preparadas por tratamiento hidrotermal, Figuras 5.15b-c, se realizaron con el programa SHAPE.¹⁰



Figura 4.5. Difractómetro Bruker Advanced AXD D8, en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC

4.2.2. Caracterización del tamaño: *Dynamic Light Scattering*

La técnica de *Dynamic Light Scattering* (DLS), es uno de los métodos más frecuentemente utilizados para determinar el tamaño de partícula. Se basa en el análisis de las fluctuaciones de la luz difundida tras la incidencia de un haz de luz monocromática sobre una suspensión de partículas. Estas fluctuaciones están causadas por el movimiento Browniano¹¹ de las partículas, que por efecto Doppler originan pequeños desplazamientos de la longitud de onda de la luz difundida con respecto a la luz incidente. Según la ecuación del movimiento Browniano, desarrollada independientemente por P. Langevin¹² y A. Einstein¹³, los tiempos de relajación de las fluctuaciones están relacionados con los coeficientes de difusión D de las partículas y en consecuencia con los tamaños de éstas. Las partículas pequeñas, que se mueven más rápidamente, presentan tiempos de relajación más cortos que las partículas grandes, que se mueven más lentamente. La expresión de la relación entre el coeficiente D de las partículas y su radio a es la denominada ley de Stokes-Einstein, que se expresa como:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad \text{Ec. 4.6}$$

siendo k_B la constante de Boltzmann ($k_B = R/N_A$, R la constante universal de los gases, N el número de Avogadro), T la temperatura absoluta, η es la viscosidad del líquido, y a el radio de las partículas. Esta ley se aplica sólo a partículas esféricas y homogéneas, y sin interacción entre ellas. Refleja el hecho de que a temperatura y viscosidad constantes del medio fluido (solvente), cuanto más grande sea la partícula más lentamente se moverá. Hay que tener en cuenta que el radio a que aparece en la ecuación es el “radio hidrodinámico” de la partícula (con $2a = D_{DLS}$, D_{DLS} tamaño hidrodinámico), que corresponde al radio de un interior denso más el espesor de cualquier capa de moléculas adsorbidas en su superficie (surfactante, polímeros...), más el espesor de su capa de solvatación (iones del medio fluido que se mueven con la partícula), véase la Figura 4.6.

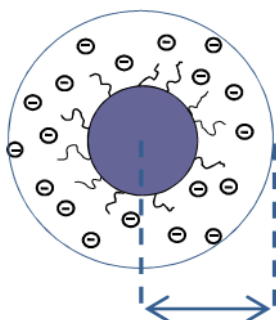


Figura 4.6. Radio hidrodinámico de una partícula recubierta con una capa de polímero.

Los tiempos de relajación se pueden determinar tanto en el dominio de las frecuencias, usando un analizador espectral, o en el dominio del tiempo, usando un correlador, siendo este último el que se emplea en los equipos de determinación del tamaño de partículas. La Figura 4.7 presenta un esquema del principio del método DLS en la determinación del tamaño D_{DLS} de partícula.

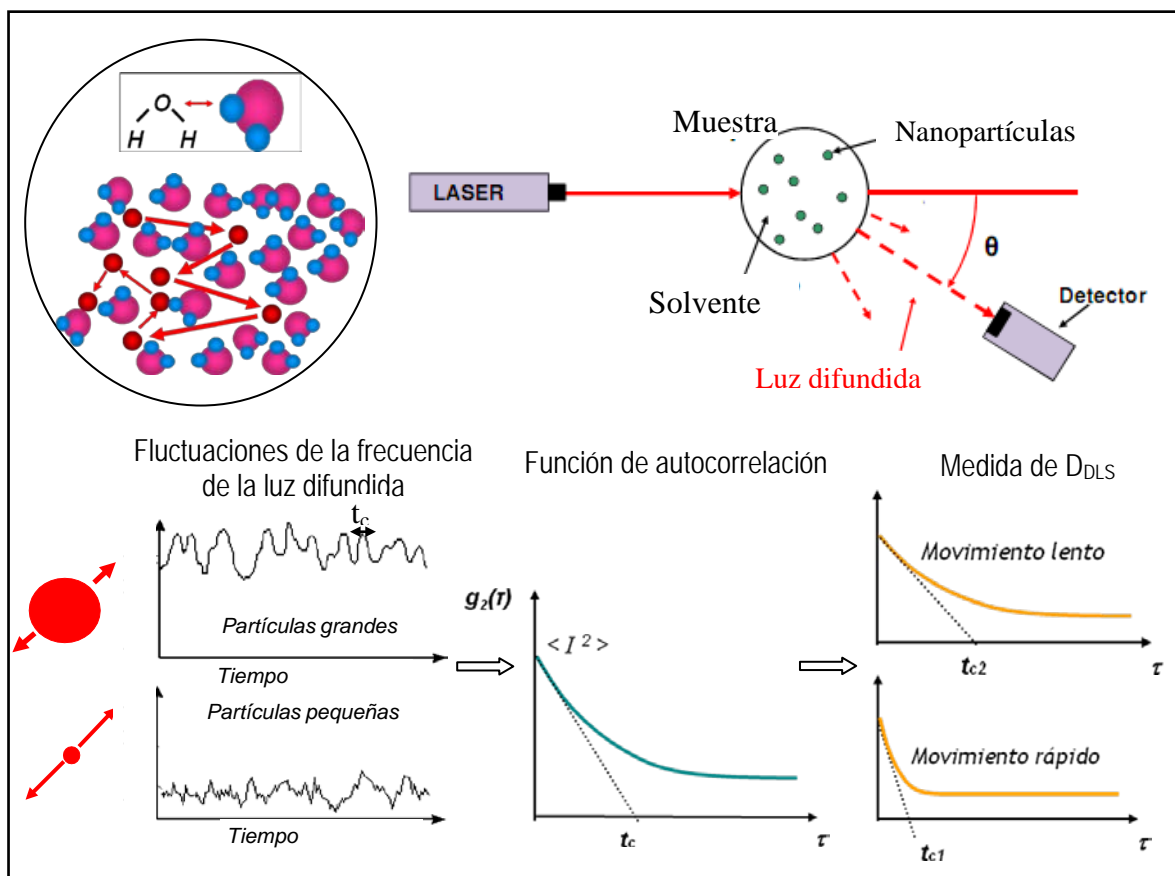


Figura 4.7. Ilustración del principio de *dynamic light scattering* y determinación del tamaño de las partículas dispersas en un medio líquido.

El papel del equipo de medida es determinar los coeficientes de difusión D de las poblaciones de partículas en la muestra mediante el análisis (correlador) de las fluctuaciones de la luz difundida. Después, el *software* aplica los principios de la ley de Stokes-Einstein para traducir el resultado en términos de tamaño.

El coeficiente D está expresado en m^2s^{-1} , una especie de dimensión de velocidad. Para describir el movimiento de la partícula también se puede utilizar una dimensión de tiempo, τ_c , el tiempo característico. Esta cantidad física está relacionada con D por la ecuación

$$D = \frac{1}{2q^2\tau_c} \quad \text{Ec. 4.7}$$

siendo q el vector de onda y τ_c el tiempo característico. Cuando más rápida sea la partícula, esto es, con el incremento de D , más pequeño será τ_c .

El equipo de medida de tamaño de partícula por DLS utilizado en este trabajo es el modelo Vasco-2, de la firma Cordouan Technologies, véase la Figura 4.8a. Se ha utilizado agua destilada con medio líquido. Este equipo permite medidas fiables y reproducibles tanto en dispersiones concentradas como en muestras oscuras, gracias diseños específicos de la celda de medida y de la disposición del detector, respectivamente. En la celda de medida el análisis se realiza en una capa delgada de la dispersión, lo que previene su calentamiento local y el *scattering* múltiple aún en muestras concentradas, véase una representación esquemática en la Figura 4.8b, mientras que la detección de la luz retrodifundida, Figura 4.7, mejora la eficiencia de la medida en medios opacos. Asimismo, el *software* del equipo implementa un algoritmo específico (Padé-Laplace) que permite el análisis de muestras con tamaño polidisperso.

Aunque el principal problema del análisis de tamaño de partículas por DLS radica en que idealmente supone que éstas son de naturaleza esférica, por lo que no resulta una buena aproximación con morfologías anisotrópicas, las ventajas del método radican en la posibilidad de medida en todo el rango nanométrico, la fácil preparación de la muestra para su medida, la rapidez en la obtención de resultados estadísticos, su bajo coste en comparación con otras técnicas, así como la posibilidad de determinar ciertos parámetros de interés del material disperso, tal como su peso molecular.¹⁴

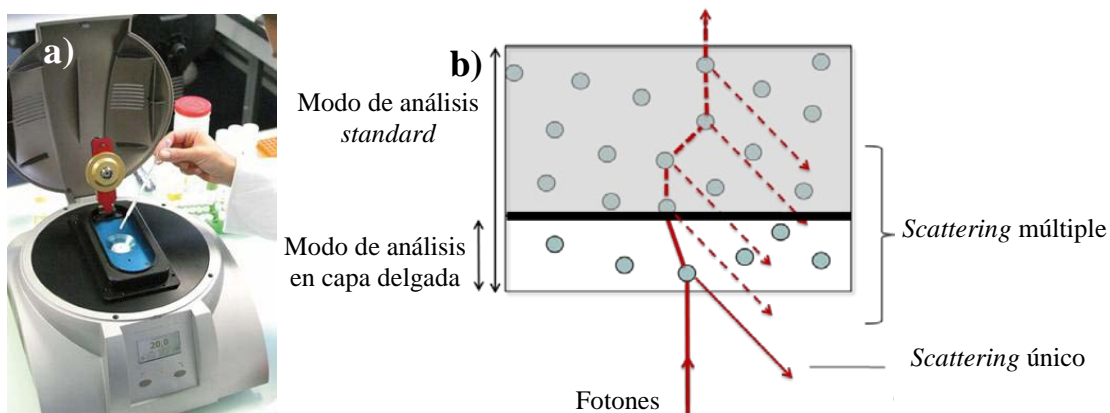


Figura 4.8. a) Equipo de análisis de tamaño de partícula por *dynamic light scattering* Vasco 2-Cordouan, en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. b) Esquema correspondiente al análisis en volumen y en capa fina de la dispersión.

4.2.3 Caracterización morfológica por técnicas de microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una técnica adecuada para analizar la morfología y estructura cristalina de un sólido a escala atómica, así como sus defectos y variaciones de periodicidad. Esta técnica de imagen es muy valiosa como complemento de otras técnicas estructurales (difracción de rayos X, etc) para una buena caracterización de la muestra. La principal ventaja de este tipo de microscopía es alcanzar una extraordinaria amplificación de la imagen de la muestra manteniendo un poder de resolución casi mil veces mayor que el óptico. Estas magníficas propiedades se deben a que la fuente de iluminación usada es un haz de electrones.

A continuación se describirán muy brevemente los aspectos fundamentales de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (conocida por sus siglas en inglés como SEM *Scanning Electron Microscopy*) y de la microscopía electrónica con emisión de campo (FE-SEM, *Field Emission-Scanning Electron Microscopy*), la microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*), así como su versión de alta resolución (HRTEM, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*).

4.2.3.1 SEM y FE-SEM

Esta técnica se basa en la producción de un haz de electrones mediante un filamento situado en la parte superior del microscopio. Estos electrones primero son acelerados con una diferencia de potencial de decenas de kV, y posteriormente este haz pasa a través de una serie de lentes condensadoras y colisiona con la muestra provocando entre otros efectos la ionización de los átomos con la emisión subsecuente de electrones secundarios, electrones tipo Auger, y emisión de fluorescencia de rayos X. Las lentes deflectoras permiten barrer la muestra con el haz de electrones, y de este modo puede construirse una imagen bidimensional que contiene información de la superficie y del volumen situado inmediatamente bajo ella. Las dos principales ventajas del SEM son el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. La Figura 4.9a muestra el esquema de un SEM.

La preparación de la muestra para ser analizada con un SEM es sencilla y rápida: Se dispersa una punta de espátula del material a analizar en 4 ml de agua destilada, y se somete la dispersión a ultrasonidos durante 10 minutos para desagregar las partículas. Se deposita una gota de la dispersión sobre una cinta de carbono que se adhiere a un

portamuestras metálico, y se deja secar en aire. Alternativamente, el material a analizar puede depositarse directamente sobre la cinta de carbono, por ejemplo las láminas delgadas, o cuando no sea conveniente el contacto del material en polvo con el agua, y en este último caso la dispersión se hace mediante un disparo de aire comprimido.

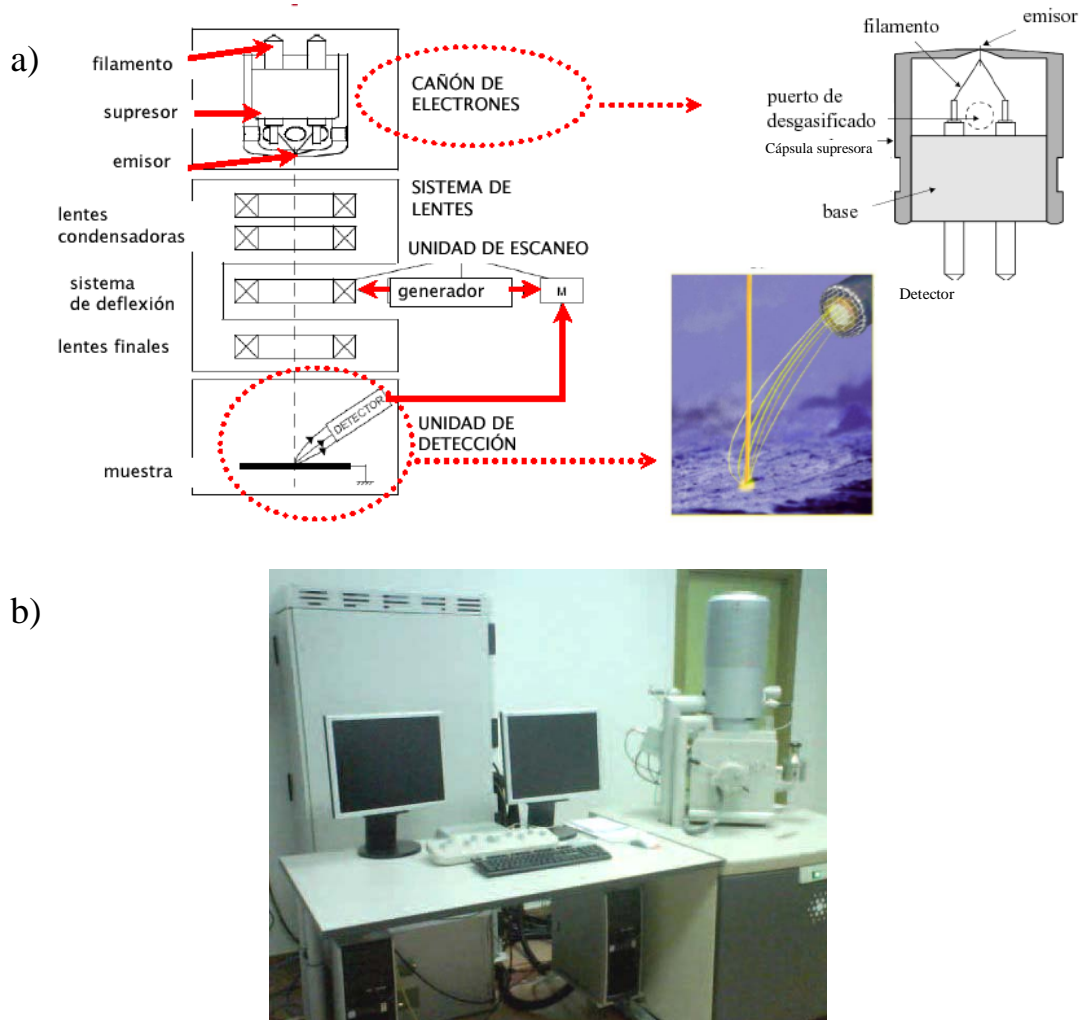


Figura 4.9. a) Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido; b) Microscopio FE-SEM en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

Las imágenes SEM de las muestras estudiadas se recogieron con un microscopio electrónico de barrido que utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (*Field Emission Gun*, FEG), un FEI Nova NANOSEM 230, con voltaje de aceleración de 5- 7 kV, véase la Figura 4.9b. Los microscopios FE-SEM proporcionan haces de electrones de alta y baja energía, más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas sobre la muestra, causando, por tanto, menos daño en muestras sensibles. El equipo utilizado posee un emisor de electrones de tipo

Schottky que optimiza la detección de electrones secundarios y el análisis químico por espectroscopia de la energía dispersiva de rayos X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDX). Gracias a los detectores Helix y vCD es posible obtener imágenes de alta resolución trabajando a bajo vacío y muy bajos potenciales de aceleración sin necesidad de metalizar las muestras.

4.2.3.2 TEM y HR-TEM

En este tipo de microscopio el haz de electrones emitido por el filamento está sometido a un voltaje de aceleración de 100-400 kV, que en el camino hacia la muestra atraviesa unas lentes condensadoras para mejorar la colimación del haz. La muestra difracta el haz de electrones y la lente objetivo situada justo debajo de la muestra focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia, pero esta primera imagen tiene una serie de aberraciones que deben corregirse. A continuación esta imagen es aumentada por una serie de lentes proyectoras para hacer visible una segunda imagen en una pantalla fluorescente. Además, el aparato consta de un sistema de vacío (10^{-6} mbar) para evitar la dispersión del haz de electrones. La resolución máxima que proporciona un TEM convencional suele ser de 3 Å, dependiendo de la potencia de aceleración con la que se trabaje. En la Figura 4.10 puede verse el esquema de un TEM.

El microscopio HTREM permite la visualización de los planos atómicos y las imperfecciones de la red cristalina de los materiales con una resolución en el rango de 0.1 nm. Dependiendo de las condiciones pueden visualizarse átomos pesados en algunos casos, uno o más conjuntos de planos de la red, y con toda facilidad la forma y el tamaño de las nanopartículas.

Esta técnica se basa en la naturaleza ondulatoria de los electrones; una onda electrónica plana se transmite en una muestra fina y el electrón incidente es reflejado con el mismo potencial de los átomos que constituyen la muestra, de ese modo, la fase de la onda del electrón incidente cambia. A la salida de la superficie de la muestra se forma la onda objeto, la cual conlleva directamente la información de alta resolución. La onda objeto es amplificada en el microscopio electrónico y durante este proceso la onda sufre un cambio de fase adicional debido a las imperfecciones de las lentes (aberraciones). Finalmente la imagen es recogida en discos de películas o cámaras digitales.

Para preparar la muestra para ser analizada por TEM y HRTEM se procedió de la siguiente forma: Una punta de espátula del polvo cristalino sintetizado se dispersa en 2 ml de acetona y se somete a ultrasonidos durante 10 minutos para desagregar las partículas. Sobre una rejilla de cobre perforada recubierta por una película polimérica recubierta asimismo de carbón (200 mesh Cooper Formvar/Carbon) se depositan 1 ó 2 gotas de la dispersión preparada, que se deja secar.

Las observaciones realizadas en este trabajo se llevaron a cabo con el microscopio TEM modelo JEOL 2000 FXII del Servicio de Microscopía Electrónica de Transmisión del ICMM, y con el microscopio de HRTEM JEOL JEM 3000F, operando a 300 kV, del Centro Nacional de Microscopía Electrónica, en el campus de la Universidad Complutense de Madrid.

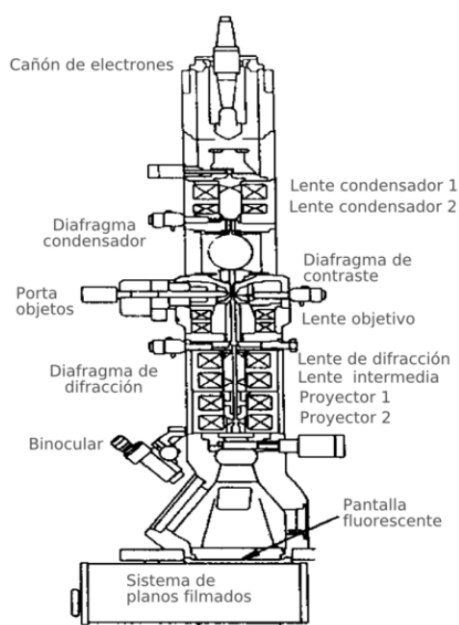


Figura 4.10. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

4.2.4. Caracterización de la superficie específica

La superficie específica (área total de la superficie por unidad de masa) es una característica fundamental de un sólido, y su conocimiento es de gran interés ya que un buen número de propiedades tales como la resistencia química, la permeabilidad, la corrosión, la resistencia a ciclos térmicos, etc., están estrechamente relacionadas con procesos industriales y reacciones químicas. En lo que al presente estudio atañe, la caracterización de la superficie específica de los materiales preparados va a utilizarse

para extraer información relacionada con el grado de agregación de las partículas que constituyen dichos materiales, que a su vez puede tener honda influencia sobre sus propiedades espectroscópicas.

Los métodos para determinar la superficie específica son muy numerosos, pero entre ellos destaca por su fiabilidad el basado en la adsorción de gases o fisisorción, siendo el N₂ uno de los gases más utilizados como adsorbato.

Para este análisis es necesario someter la muestra previamente a un proceso de desgasificación, que se puede ver favorecido con un aporte de calor, con el fin de que los contaminantes adsorbidos en la muestra original por haber estado expuesta a la atmósfera, sean eliminados completamente de su superficie. Transcurridas unas horas de desgasificación, la muestra sólida es enfriada en alto vacío hasta la temperatura de nitrógeno líquido, y a continuación se inicia un proceso de inyección de adsorbato (N₂) en incrementos controlados. Después de cada dosis de adsorbato inyectado se alcanza la presión de equilibrio entre adsorbato y adsorbente, y se calcula la cantidad de gas adsorbido. El volumen de gas adsorbido a cada presión (a una temperatura constante) define una isoterma de adsorción, de la cual se puede determinar la cantidad de gas requerida para formar una monocapa sobre la muestra. Conocida el área que ocupa cada molécula de gas absorbido, se puede calcular el área superficial de la muestra. Continuando este proceso hasta que se produzca la condensación del gas sobre los poros, se puede evaluar la estructura fina porosa de la muestra.

Inicialmente la condensación de gas se produce sobre los poros más estrechos, y conforme aumenta la presión se va extendiendo a otros poros más anchos, y termina por alcanzar la saturación, momento en el cual todos los poros están llenos de líquido. A continuación se va reduciendo gradualmente la presión del gas adsorbato, produciéndose la evaporación del gas condensado sobre el sistema. La evaluación de las ramas de adsorción y desorción de estas isotermas, junto con la histéresis observada, proporcionan información sobre el tamaño, área y forma del poro.

Los datos adquiridos son procesados y evaluados siguiendo distintos métodos conocidos: Langmuir¹⁵, Brunauer, Emmet y Teller (conocido por las siglas BET)¹⁶, Barrett, Joyner y Halenda (BJH),¹⁷ de Boer t-Plot,¹⁸ y otros.

El método BET consiste en la determinación de la cantidad de gas adsorbido necesario para cubrir la superficie porosa de un material con capas de adsorbato. Este

método tiene en cuenta la formación de multicapas. También es posible evaluar el área superficial según el modelo de Langmuir,¹⁵ que se basa en la monocapa formada sobre la superficie del sólido.

El método BJH es un procedimiento para el cálculo de distribuciones de tamaños de poro a partir de las isothermas experimentales usando el modelo Kelvin de llenado de poros. Este método sólo se aplica al rango de los mesoporos y macroporos pequeños.

En esta tesis se ha usado el método BET. La ecuación que rige esta técnica es:

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{n_a(1 - \frac{P}{P^0})} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \cdot \frac{P}{P^0} \quad \text{Ec. 4. 8}$$

donde P/P^0 es la presión relativa del equilibrio, n_a corresponde al número de moles de gas adsorbido en un gramo de adsorbente (mol/g), n_m es la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie de una monocapa completa de moléculas (mol/g), C es un parámetro dado por:

$$C = e^{(q_1 - q_L) / RT} \quad \text{Ec. 4. 9}$$

con q_1 es el calor de adsorción de la primera capa, q_L el calor de licuefacción, $q_1 - q_L$ corresponde al calor de neto de adsorción, R es la constante de gases, y T es la temperatura absoluta en K.

Este modelo debe cumplir una serie de condiciones: i) Cuando $P = P^0$ el gas adsorbato se condensa en un líquido sobre la superficie del sólido, es decir, el número de capas se hace infinito (P^0 : presión de saturación del vapor). ii) Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes. La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos. iii) Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera. En todas las capas excepto en la primera las condiciones de evaporación y condensación son idénticas.

El modelo BET se aplica usando una serie de datos experimentales dentro de la isoterma, en ocasiones resulta difícil registrar varios puntos de V_a frente a P/P^0 . En tales casos se acostumbra a registrar un único punto cerca del límite superior del rango lineal identificado. Entonces, la ecuación anterior puede ser modificada para acomodarse a un

solo dato. Por ello, se distinguen dos cálculos de superficie específica BET en función de si se han utilizado varios puntos o sólo uno.¹⁹ En esta tesis se ha utilizado BET de solamente un punto, por lo que la ecuación se reduce a:

$$\frac{P}{V_a(P^0-P)} = \left(\frac{1}{V_m} \right) \cdot \left(\frac{1/P}{P^0} \right) \quad \text{Ec. 4. 10}$$

En este trabajo la adsorción/desorción a 77 K en una atmósfera de nitrógeno N₂ se ha llevado a cabo con un aparato Micromeritics ASAP 2010, véase la Figura 4.11.



Figura 4.11. Equipo Micromeritics ASAP 2012 en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

4.2.5 Absorción óptica infrarroja

Este tipo de espectroscopia se basa en la absorción de la radiación infrarroja (IR, en la región del espectro electromagnético entre 0.7 y 1000 μm , incluyendo el infrarrojo cercano, NIR, $\lambda \approx 0.7 - 2.5 \mu\text{m}$, $142856 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, el infrarrojo medio, MIR, $\lambda \approx 2.5 - 25 \mu\text{m}$, $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, y el infrarrojo lejano, FIR, $\lambda \approx 25 - 1000 \mu\text{m}$, $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$). En el MIR y FIR la absorción más común corresponde a transiciones vibracionales de moléculas. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz IR cuando dicha energía sea igual a la necesaria para que se produzca una transición vibracional de la molécula, es decir, la molécula vibrará de un modo determinado gracias a la energía que se le ha suministrado. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre los átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. La frecuencia o la longitud de onda de cada modo de absorción es función de la masa relativa de los átomos, la constante de fuerza de los enlaces y la geometría de la vibración. Esto hace posible asignar

frecuencias características de tensión y flexión a grupos funcionales específicos, ya que aunque las frecuencias vibracionales para un enlace dado en una molécula compleja no son totalmente independientes de los enlaces situados cerca, puede considerarse que el rango de variación es pequeño. Es decir, que salvo las especies diatómicas homonucleares (O_2 , $Br_2...$), en principio cada molécula presenta un espectro IR característico, cuya identificación puede utilizarse en el análisis cualitativo del material estudiado.^{20,21} Dicho esto, conviene destacar que sólo se observará un pico en el espectro IR en el caso de que la vibración, tensión o flexión, vaya acompañada de un cambio en el momento dipolar, y así cuanto más polar sea un enlace más intenso será el pico correspondiente al modo de vibración.

En la zona del MIR que va de ~ 4000 a 1300 cm^{-1} se suelen observar bandas de absorción producidas por vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula, asociadas a grupos que contienen hidrógeno o grupos con dobles o triples enlaces aislados. En la zona del FIR con longitudes de onda entre ~ 1300 a 400 cm^{-1} la asignación de las bandas a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Esta zona es la que caracteriza fundamentalmente el espectro IR de los grupos poliatómicos característicos de la estructura de los compuestos inorgánicos (grupos boratos, silicatos, molibdatos, volframatos, cromatos, vanadatos...). Pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones muy importantes de la longitud de onda a la que aparecen los modos de absorción en esta región del FIR.

La espectroscopia de absorción óptica infrarroja se ha utilizado para la determinación de contaminantes (H_2O , $CO_2...$) en los vanadatos preparados. La ruta de síntesis hidrotermal que se ha empleado predispone a la presencia de tales contaminantes en la superficie de las partículas del material, con efectos desfavorables en la eficiencia de la emisión óptica. Dada la relevancia de la superficie en las nanopartículas, este tipo de análisis permitirá la racionalización de propiedades asociadas a la eficiencia de la emisión óptica en los materiales preparados.

Los espectros de absorción en el IR de los vanadatos preparados se midieron con un espectrofotómetro Nicolet 20SXC, que opera mediante transformada de Fourier, en el rango $250\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Para ello se prepararon pastillas constituidas por mezclas de los mismos con KBr (*Strem Chemicals*, 99.999 %).

4.3 Caracterización de la respuesta óptica del lantánido

La emisión óptica excitada con fotones o fotoluminiscencia es el resultado de la transición radiativa de un electrón desde un estado excitado a otro de menor energía. En el caso que nos ocupa la excitación al estado de mayor energía se realiza mediante la irradiación con luz, que es absorbida por los Ln^{3+} ópticamente activos presentes en la muestra (configuraciones electrónicas $4f^N$, con $N = 10, 11, 12$ y 13 correspondientes a Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente). La excitación electrónica se relaja parcialmente mediante emisión de fotones con energía diferente a la de los fotones de excitación. En el caso de que el tiempo de relajación de la fotoluminiscencia sea superior a 1 segundo el proceso a menudo se denomina fosforescencia.

Existen otros fenómenos similares de emisión de fotones (luminiscencia) que no son excitados ópticamente y que conviene no confundir. Algunos ejemplos son la cátodoluminiscencia (excitación con los electrones de alta energía cinética), electroluminiscencia (recombinación de pares electrón-hueco excitada mediante transporte de carga), triboluminiscencia (luminiscencia asociada a deformaciones mecánicas) o termoluminiscencia (asociada a la excitación térmica de cargas atrapadas), entre otros.

Básicamente existen tres tipos diferentes de medidas de luminiscencia

- a) **Espectro de emisión.** En estas medidas se mantiene constante la longitud de onda de la luz de excitación y se recoge la intensidad de la luminiscencia en función de la longitud de onda de la emisión.
- b) **Espectro de excitación.** En estas medidas se mantiene fija la longitud de onda de la luz de emisión y se recoge la intensidad de la luminiscencia en función de la longitud de onda de la luz de excitación. Esta medida es virtualmente equivalente a un espectro de absorción óptica.
- c) **Medida de la vida media.** En estas medidas se mantiene fija la longitud de onda tanto de la luz de excitación como de emisión. La excitación consiste en un pulso de luz cuya duración debe ser menor que el tiempo de relajación del nivel energético que se pretende estudiar. La medida consiste en recoger la intensidad de la luminiscencia en función del tiempo, tomando como tiempo inicial el momento en que el pulso de excitación desaparece.

El equipamiento necesario para las medidas de fotoluminiscencia puede dividirse conceptualmente en tres subsistemas:

Sistema de excitación óptica, descrito en la sección 4.3.1

Sistema de dispersión de la luz emitida, descrito en la sección 4.3.2

Sistemas de detección y análisis electrónico, descritos en la sección 4.3.3

A continuación describiremos brevemente estos tres subsistemas. La Figura 4.12 presenta un esquema de la técnica de medida de la fotoluminiscencia.

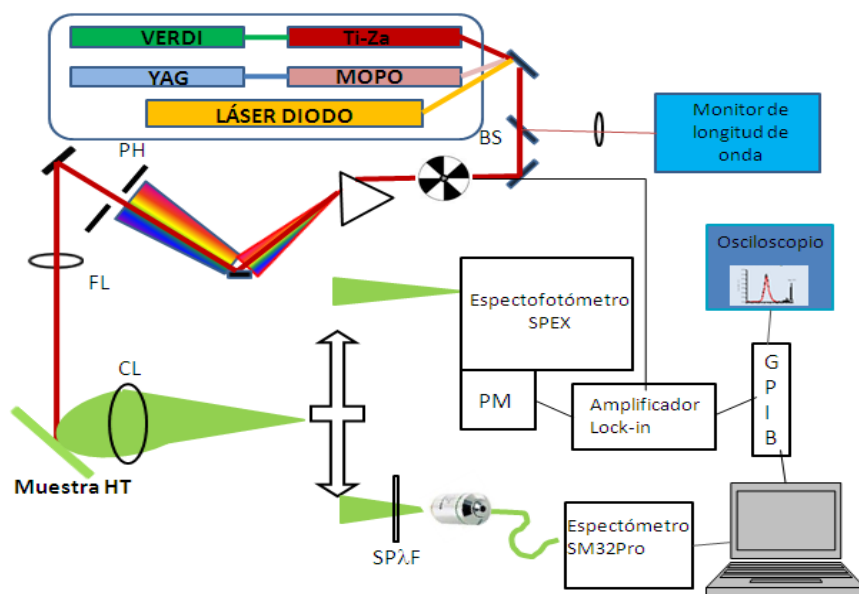


Figura 4.12. Sistema de dispersión óptica de la fotoluminiscencia, BS= divisor del haz, PH= apertura, FL= lente de focalización, CL= lente condensadora, SP= filtro óptico de paso bajo en λ .

4.3.1 Sistema de excitación óptica

Según las necesidades de excitación se han utilizado tres tipos de láseres:

a) **Láser de Ti-zafiro ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$)**. Este láser²² está bombeado ópticamente mediante un láser de Nd-GdVO_4 doblado en frecuencia (532 nm) de la firma Coherent, modelo Verdi de 18 W. La emisión de láser de Ti-zafiro es sintonizable entre 700 y 1000 nm (ver Figura 4. 14). Este láser ha sido utilizado para la excitación tanto del Tm^{3+} (≈ 800 nm) como del Yb^{3+} (980 nm). Su emisión es continua en el tiempo y tiene buena calidad de modo óptico (TM00).

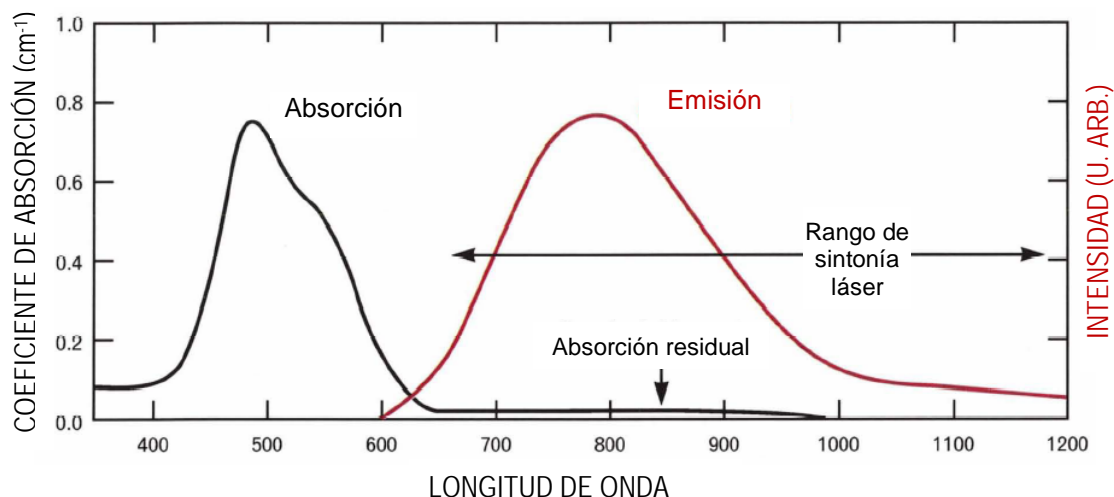


Figura 4.13. Espectros de absorción óptica y de emisión del láser de Ti-Zafiro.

b) **Láser de diodo.** Este es un láser de la firma LIMO. Emite en el rango 972.5- 977.7 nm dependiendo de la corriente de excitación. La potencia máxima de emisión es de 25 W. El haz de salida es recogido por una fibra óptica cuya salida es cuasi-monomodo aunque presenta alta divergencia. La salida de la fibra es colimada por una óptica adecuada para producir un modo cuasi-TM00 con baja divergencia, aunque existe cierto astigmatismo. Este láser ha sido utilizado para la excitación del Yb^{3+} . Este láser puede ser operado tanto en régimen continuo como pulsado con un tiempo de subida mínimo de ≈ 10 ms. Para evitar el calentamiento de las muestras, cuando la emisión pico del láser es superior a 10 W el láser se opera en régimen pulsado a fin de que la energía promedio no supere ese valor. El haz focalizado sobre la muestra forma un punto circular de 0.945 mm de diámetro (medido con un analizador de haz de la firma ThorLabs). La proyección sobre la muestra colocada a 45° forma una elipse de área $\approx 0.0397 \text{ cm}^2$.

c) **Sistema de láser MOPO.** Este equipo consiste en un láser de Nd-YAG de bombeo de la firma Quanta Ray, modelo PRO-230-10, con frecuencia de repetición de 10 Hz, la energía por pulso en la emisión fundamental a 1064 nm es 1250 mJ. Para el bombeo del oscilador paramétrico se utiliza el armónico a 355 nm con una energía por pulso máxima de 375 mJ.

El oscilador paramétrico incluye un láser de referencia espectral (master oscillator) y por ello se denomina como un sistema MOPO (*Master Oscillator-Parametric Oscillator*). Su principio de funcionamiento consiste en la división de la

energía del fotón de bombeo en dos fotones que se emiten simultáneamente y comúnmente denominados como la señal y el inactivo (*idler*). El rango de sintonía típico de la señal es 450-690 nm y del *idler* 735-1700 nm. Los pulsos tienen una duración típica de 2 ns y su energía varía significativamente con el rango espectral siendo ≈ 32 mJ en 800 nm. Este sistema se ha utilizado para las medidas de vida media de los Ln^{3+} ópticamente activos incorporados en los productos de la síntesis hidrotermal.

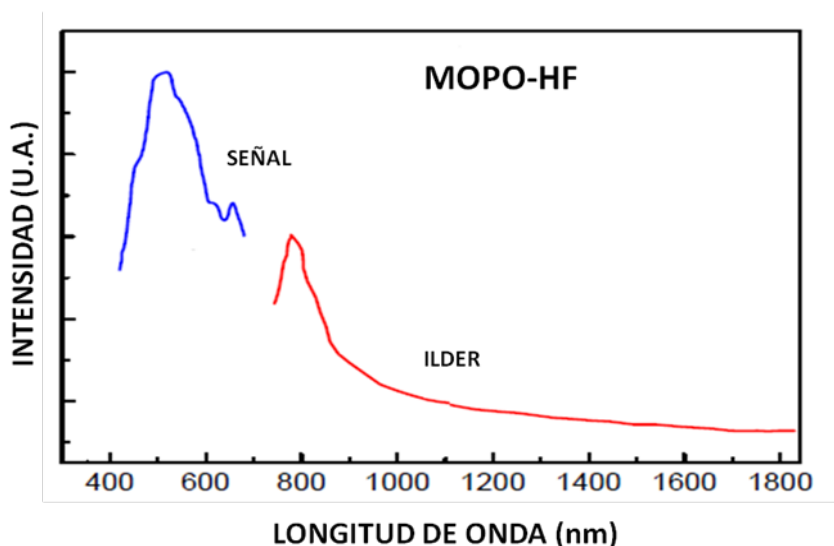


Figura 4.14. Emisión del MOPO empleado para las medidas de vida media.

4.3.2 Sistema de dispersión de la emisión

A fin de analizar espectralmente la luminiscencia emitida se han utilizado dos monocromadores diferentes. Cuando se requiere la realización de medidas con mayor resolución espectral (< 0.1 nm), o bien cuando se requiere el análisis de luz con $\lambda > 1000$ nm se ha utilizado un monocromador SPEX modelo 340 E, con distancia focal de los espejos $f = 34$ cm. Este monocromador posee una única red de difracción, si bien ésta es intercambiable entre redes holográficas de 1200 y 600 líneas/mm. Este monocromador permite regular la resolución del espectro mediante rendijas de entrada y de salida con ancho seleccionable. A la ventana de salida pueden incorporarse diversos detectores. Alternativamente, se ha utilizado un espectrómetro de la firma Spectral Products, modelo SM32Pro, que incorpora como detector un CCD de Si de 3648 pixels. Su rango de medida está limitado a la región 200-1050 nm y su resolución es de ≈ 0.5 nm con una rendija de entrada fija de 50 μm . Este sistema se ha utilizado esencialmente para el análisis de las emisiones de Er, Tm, Ho excitadas por *upconversion*. La medida

de *upconversion* es recogida a 90° de la excitación por una lente condensadora y focalizada por un objetivo de microscopio en la entrada de la fibra óptica del espectrómetro Spectral Products. La luz del láser fue eliminada del sistema de detección por un filtro paso corto con λ de corte en 850 nm.

4.3.3 Sistemas de detección óptica y análisis electrónico

El detector incorporado al espectrómetro SM23Pro se ha descrito anteriormente, y su sistema de análisis electrónico está incorporado en el *hardware* de conexión. A continuación se describen los detectores utilizados con el monocromador SPEX y su análisis electrónico. Los detectores son:

a) Fotomultiplicador Hamamatsu modelo R2658 enfriado con un sistema Peltier. Se ha utilizado para la detección en visible $\lambda = 300\text{-}1000$ nm de las emisiones de *upconversion*. La Figura 4.16 muestra se respuesta espectral.

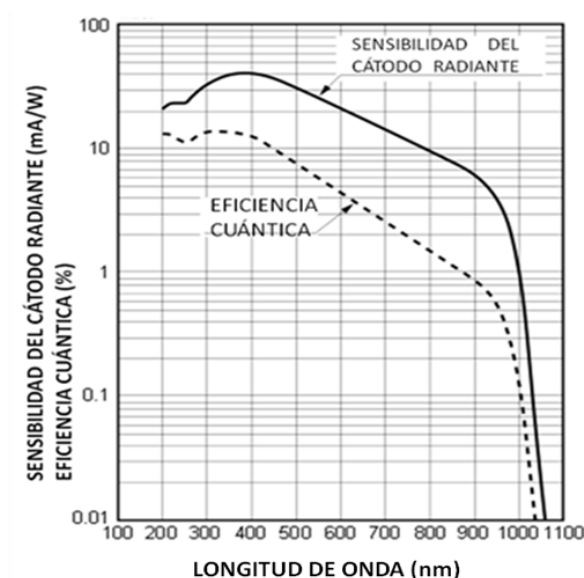


Figura 4.15. Respuesta espectral del fotomultiplicador Hamamatsu modelo R2658.

b) Fotomultiplicador Hamamatsu con fotocátodo de InP/InGaAs modelo H9170-75 enfriado a -60°C con un tiempo de subida de $0.1\ \mu\text{s}$ para la luz NIR ($0.9\text{-}1.8\ \mu\text{m}$). Se ha utilizado para detectar las emisiones del Yb^{3+} . La Figura 4.16 muestra la respuesta espectral de este detector.

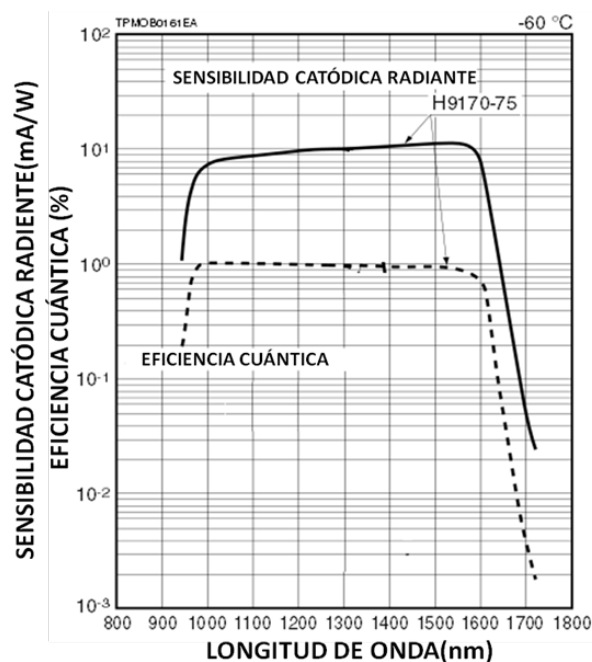


Figura 4.16. Respuesta espectral del fotomultiplicador Hamamatsu modelo H9170-75.

c) Detector fotovoltaico InAs Hamamatsu enfriado con nitrógeno líquido con tiempo de subida $0.1 \mu\text{s}$ para la detección de la luz IR próxima a $2 \mu\text{m}$. Se ha utilizado para las emisiones del Tm^{3+} y Ho^{3+} . La Figura 4.17 muestra la respuesta de este fotodetector.

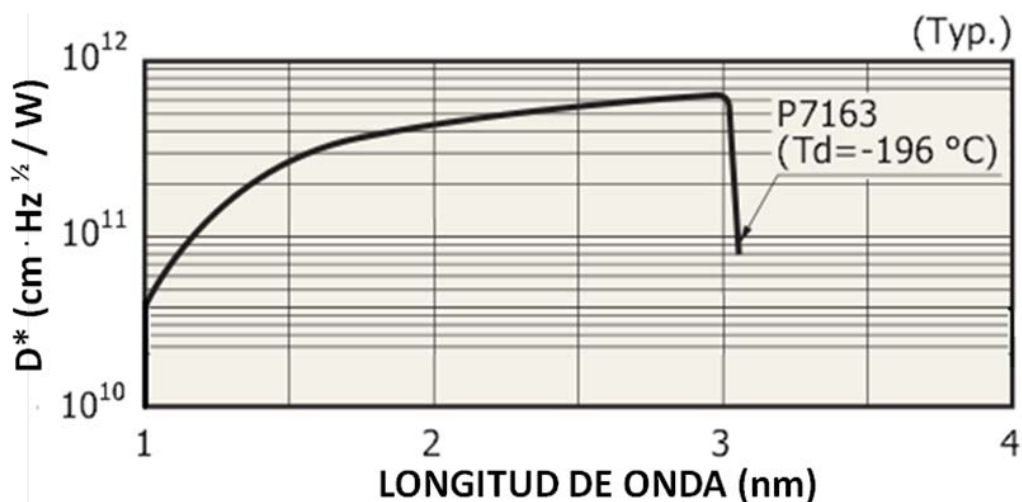


Figura 4.17. Respuesta espectral del detector fotovoltaico de InAs Hamamatsu.

Para las medidas de los espectros de excitación y emisión el análisis de las señales obtenidas se han realizado mediante un amplificador *lock-in* EG&G PARC Princeton Applied Research, modelo 5209. Para ello, cuando la excitación es continua,

ésta se modula con un *chopper*, véase la Figura 4.12. La medida del *lock-in* se transfiere a un ordenador mediante una conexión GPIB. En las medidas de la vida media la señal del detector se envía directamente a la resistencia de entrada (50Ω) de un osciloscopio Tektronic modelo TDS-520 de 500 MHz. El osciloscopio permite acumular y promediar la señal que finalmente es transferida al ordenador mediante una conexión GPIB.

Todas las medidas realizadas han sido corregidas por la curva de respuesta del sistema de dispersión-detección. La Figura 4.18 presenta la curva de respuesta del monocromador SPEX y el fotomultiplicador R 2658, y la Figura 4.19 muestra la curva de respuesta del espectrómetro SM32Pro con fibra.

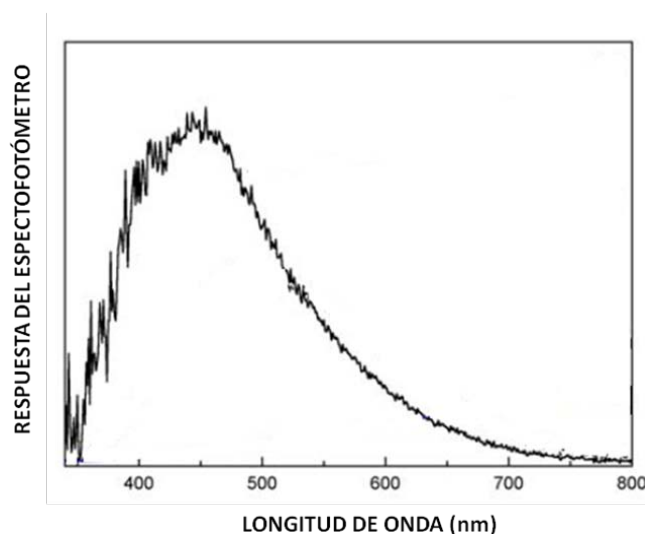


Figura 4.18. Curva de respuesta del monocromador SPEX con el fotomultiplicador R2658.

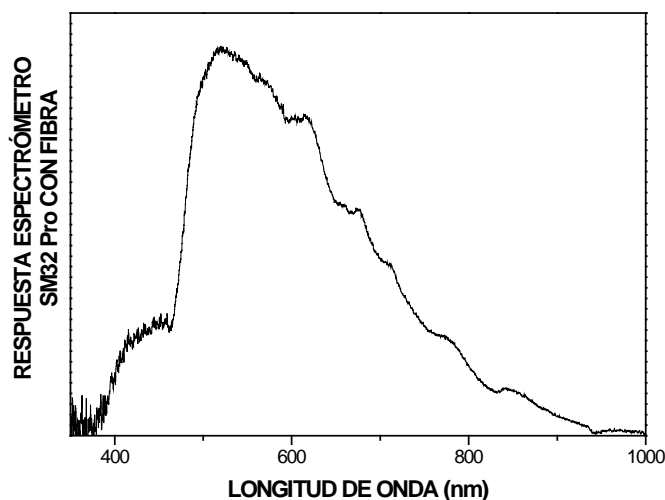


Figura 4.19. Curva de respuesta del espectrómetro SM32 Pro con fibra.

Para las medidas de vida media los materiales estudiados se mezclaron con KBr (índice de refracción $n = 1.53$ - 1.54). Alternativamente, estos materiales se dispersaron

en un medio transparente a la fluorescencia IR del Tm^{3+} , $\lambda \approx 1400\text{-}2200\text{ nm}$, empleándose para ello etilenglicol ($n = 1.52$). Las medidas de emisión por *upconversion* se realizaron con el polvo nanocrystalino dispuesto entre dos portamuestras de vidrio.

4.4 Definición y caracterización del color

El color es una sensación subjetiva de los seres humanos. Aunque la percepción del color varía de individuo a individuo, a principios del siglo XX se realizaron estudios en un conjunto amplio de la especie humana con el fin de establecer una normalización de la sensación promedio del color. Las conclusiones fueron recogidas por la *Commission Internationale de l'Éclairage* (CIE), definiéndose las denominadas coordenadas de color,²³ cuyo uso se ha generalizado. Aunque existen varias definiciones de estas coordenadas, en este trabajo nos limitaremos a las denominadas coordenadas CIE 1931.

El origen del color es la sensación que la luz produce en el ojo al ser focalizada por el cristalino sobre la retina. Las células de la retina que se encargan de producir la visión se denominan conos,[‡] y en su extremo más externo contienen unos fotopigmentos denominados opsinas. Existen tres tipos de opsinas: La eritropsina cuya máxima sensibilidad se centra en el rojo (650 nm), la cloropsina cuya sensibilidad se centra en el verde (530 nm) y la cianopsina con respuesta máxima en el azul (430 nm). El contenido de fotopigmentos en cada cono determina una respuesta espectral diferenciada, de manera que existen conos especializados en la detección del rojo, el verde y el azul, respectivamente. Este concepto es extensible a fuentes de luz, y se habla de fuentes ópticas o definición del color RGB (*red, green, blue*). El color percibido por el cerebro es la interpretación de la combinación de las respuestas de estos tres tipos de células. La Figura 4.20 muestra la respuesta individual de cada uno de estos tipos de células, y estas respuestas son denominadas *color matching functions*, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$.

La distribución espectral de la luz incidente sobre el ojo se representa por su medida radiométrica (intensidad de la luz medida con un fotodetector), $I(\lambda)$. A partir de estas magnitudes se definen los denominados tristimulus, X, Y, Z , como

[‡]Existe otro tipo de células denominadas bastones que también contribuyen a la visión, pero sólo en condiciones de baja intensidad de iluminación. Estas células contienen rodopsina como fotopigmento y son sensibles en el verde (500 nm). En condiciones de iluminación normales su respuesta está saturada y es inferior a la de los conos.

$$\begin{aligned} X &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad \text{Ec. 4.11}$$

donde los límites de integración λ_1 y λ_2 se extienden desde 380 nm a 780 nm, esto es, los límites espectrales de la sensibilidad del ojo humano.

Las coordenadas de color se definen como:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}, \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad \text{Ec. 4.12}$$

Dado que por su definición $x+y+z=1$, para definir el color basta con especificar las dos primeras coordenadas (la tercera está implícita, $z=1-x-y$). Es costumbre representar estas coordenadas sobre la carta de color bidimensional mostrada en la Figura 4.21.

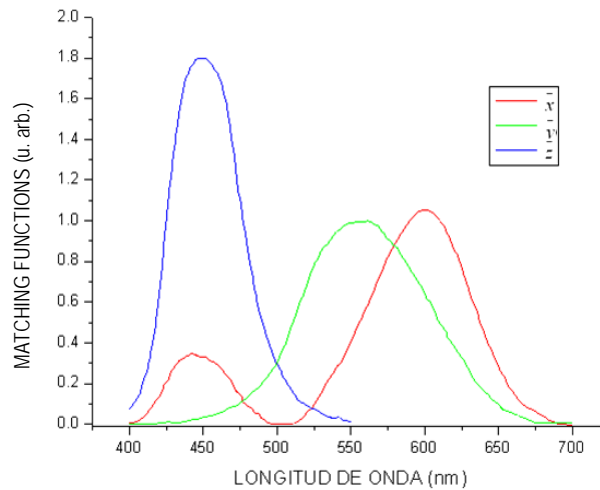


Figura 4.20. Intensidad relativa de la respuesta de los tres tipos de conos que determinan el color tal como es percibido en la especie humana

Los colores puros, que contienen una única longitud de onda se representan en los bordes del área coloreada. Las mezclas de colores puros quedan en su interior.

Para diversos usos se requiere luz blanca. La definición del concepto de la luz blanca no está exenta de discusión. Algunos autores consideran que la luz blanca

corresponde al denominado punto acromático con coordenadas $x = 0.33$, $y = 0.33$. Más frecuentemente, una radiación se considera como luz blanca cuando está dentro de un área determinada alrededor del punto anterior, y en algunos casos se considera que la luz blanca se asimila a la curva de color asociada a la radiación de cuerpo negro.

Existen otros aspectos del color, tales como la luminancia y el brillo que son importantes para definir el aspecto de un objeto, pero que no poseen suficiente relevancia en el contexto de este trabajo.

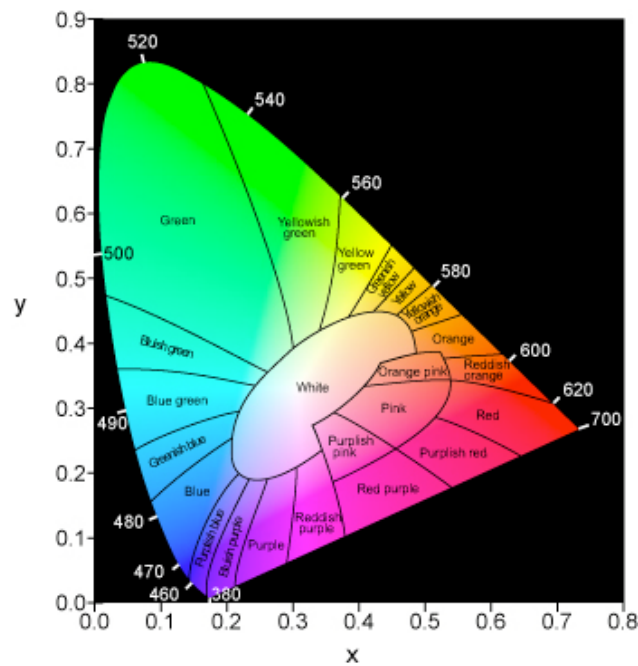


Figura 4.21. Representación del color en un mapa bidimensional de coordenadas x,y que definen un color.

Referencias

- ¹ A. Revaux, G. Dantelle, N. George, R. Seshadri, T. Gacoin, J. P. Boilot, “A protected annealing strategy to enhanced light emission and photostability of YAG: Ce nanoparticle-based films” *Nanoscale* **3** 2015-2022 (2011).
- ² C. Hammond, “The basics of crystallography and diffraction”, 3ª edición, New York, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 2009.
- ³ R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, “Powder diffraction: Theory and Practice”, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008.
- ⁴ H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallog.* **2** 65-71 (1969).
- ⁵ W. L. Bragg, “The Specular Reflection of X-rays”, *Nature* **90** 410-410 (1912).
- ⁶ A. L. Patterson, “The Scherrer Formula for X-ray Particle Size Determination”, *Phys. Rev.* **56** 978-982 (1939).
- ⁷ Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.
- ⁸ J. J. Carvajal, “Introduction to the program FULLPROF: Refinement of cristal and magnetic structures from powder and single crystal data”, Institut Laue Langevin, Grenoble, Francia; T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>.
- ⁹ E. Dowty, ATOMS versión 5.1, “A Computer Program for Displaying Atomic Structures”, Hidden Valley Road, Kingsport TN, 37663, USA.
- ¹⁰ E. Dowty, SHAPE for Windows, versión 7.2.1, “Software for Drawing Crystal Shapes”, 2006.
- ¹¹ R. Brown, “A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies”, *Edinburgh New Philosophical Journal*, Julio-Septiembre 1827, 358-371; también incluido en “The miscellaneous botanical works of Robert Brown”, 1866, vol 1, John J. Bennet (editor), R. Hardwicke, Londres.
- ¹² P. Langevin, “On the theory of Brownian motion”, *C. R. Acad. Sci. Paris* **146** 530-533 (1908).
- ¹³ A. Einstein, “Investigations on the theory of the Brownian movement”, New York, Ed. Dover, 1956.
- ¹⁴ R. Kimmich, “Principles of Soft-Matter Dynamics: Basic Theories, Non-invasive Methods, Mesoscopic Aspects”, Springer, 2012.
- ¹⁵ I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* **40** 1361-1403 (1918).

-
- ¹⁶ S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.* **60** 309-319 (1938).
- ¹⁷ E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I- Computations from Nitrogen Isotherms," *J. Amer. Chem. Soc.* **73** 373-383 (1951).
- ¹⁸ J. H. de Boer, J. F. H. Custers, "The nature of absorption power" *Z. Physik. Chem. B* **25** 225-237 (1934).
- ¹⁹ S. Brunauer, P. H. Emmet, E. J. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular Layers" *J. Am. Chem. Soc.* **60** 309-319 (1938).
- ²⁰ K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- ²¹ L. Ray, R. L. Frost, K. L. Erickson, M. L. Weier, O. Carmody, "Raman and infrared spectroscopy of selected vanadates", *Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **61A** 829-834 (2005).
- ²² P. F. Moulton, "Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃," *J. Opt. Soc. Am. B* **3** 125-133 (1986).
- ²³ T. Smith, J. Guild, "The C.I.E. colorimetrics standards and their use", *Trans. Opt. Soc.* **33** 73-134 (1931-32).

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Preparación y caracterización morfológica
de vanadatos REVO_4 dopados con
lantánidos trivalentes ópticamente activos

La sección 5.1 de este Capítulo presenta los resultados correspondientes a la caracterización de la fase cristalina, análisis de tamaño de partícula y distribución de tamaños (5.1.1), superficie específica (5.1.2), y determinación de las especies adsorbidas (contaminantes) en la superficie de las partículas (5.1.3), de los vanadatos preparados por vía hidrotermal Tm:GdVO₄, cuyas composiciones específicas y condiciones de preparación se detallaron en 4.1.1.a.

En el Capítulo 3 se puso de manifiesto que la amplia variedad de morfologías observadas para los óxidos VO_x preparados por vía hidrotermal tiene su origen en la diversidad de precursores moleculares con V⁵⁺ que pueden existir en la solución de los reactivos, y que presentan diferentes grados de hidratación y protonación dependiendo fundamentalmente del pH ácido, neutro o alcalino, del medio de la reacción. Las morfologías observadas para los vanadatos GdVO₄, que se describen en la sección 5.2, son también muy diversas, e incluyen nanobarras, nanotubos, nanocintas, nanohusos y nano- y micropartículas poliédricas. Como una extensión natural de los estudios previos con los óxidos VO_x, en la sección 5.3 se analizará la correlación entre la estructura de los precursores moleculares específicos presentes según las condiciones de la síntesis y las características morfológicas de la fase sólida del vanadato GdVO₄ resultante del tratamiento hidrotermal. La finalidad de este estudio es esclarecer en cada caso los mecanismos químicos de la formación de los vanadatos GdVO₄, y por tanto racionalizar el papel que juegan las condiciones de preparación en la obtención de los mismos con tamaños y formas controlados. Así, manteniendo constantes tanto el volumen de la solución de los reactivos (~ 35 ml) como la temperatura (185 °C) de la reacción hidrotermal, se ha examinado el efecto sobre la morfología de:

- i) El uso de nitratos o cloruros de los Ln³⁺ como reactivos.
- ii) El pH de la solución, 4, 7 ó 10.
- iii) El tiempo de síntesis hidrotermal, entre 2 ½ h y 24 h.
- iv) El posterior recocido a 600 °C durante 5 h de los productos hidrotermales.

Adicionalmente, los resultados de otras preparaciones especiales también llevadas a cabo han permitido profundizar en la comprensión de determinados aspectos acerca de la influencia de las condiciones de la síntesis sobre la morfología del material preparado. Estas preparaciones especiales supusieron:

- v) Modificaciones del estado de la dispersión inicial de los reactivos, bien incluyendo un tiempo prolongado de envejecimiento de la dispersión de hasta 3 días sin agitación, o manteniendo la agitación magnética durante 24 h.
- vi) Introducción de pH intermedios, 5 y 8.
- vii) Tiempos más prolongados de síntesis hidrotermal, de hasta 4 días.
- viii) Inmersión de la dispersión de los reactivos en el baño de ultrasonidos durante 3 h, antes de la síntesis hidrotermal, y/o del producto hidrotermal antes de su secado.

La clasificación morfológica resultante facilitará la posterior evaluación de las propiedades de emisión óptica, lo que será el objetivo del Capítulo 6.

La sección 5.4 corresponde a la caracterización (fase cristalina, contaminantes superficiales, tamaño, morfología) de los vanadatos hidrotermales Ln,Yb:GdVO_4 sometidos a posteriores procesados con los que se pretende la optimización de la emisión óptica. Tanto los procedimientos como los tipos de muestras resultantes se detallaron en la sección 4.1.1.b.

La sección 5.5 presenta una caracterización análoga de las NPs de Ln,Yb:YVO_4 ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) preparadas por co-precipitación (sección 4.1.2). Finalmente se describen la microtextura y transparencia de las láminas delgadas de REVO_4 , $\text{RE}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$, depositadas por *spray*-pirólisis sobre sustratos de cuarzo (sección 4.1.3), empleando tanto las muestras anteriores como las preparadas por síntesis hidrotermal.

5.1 Influencia de las condiciones de síntesis sobre la fase cristalina, tamaño de partícula, distribución de tamaños, superficie específica y contaminantes adsorbidos, de los vanadatos GdVO_4 dopados con lantánidos trivalentes

5.1.1 Rango de estabilidad de la fase tetragonal zircón y tamaño de partícula

Todas las preparaciones de los vanadatos Tm:GdVO_4 llevadas a cabo empleando nitratos (NIT) o cloruros (CLR) como fuente de los lantánidos trivalentes (Ln^{3+}), con el pH del medio ajustado a cualquier pH entre 4 y 10, temperatura de la reacción hidrotermal $T = 185\text{ }^\circ\text{C}$, y duración t de dicha reacción entre 2 ½ h y 4 días, produjeron sistemática y exclusivamente la fase tipo zircón de GdVO_4 , con simetría tetragonal del grupo espacial $I4_1/amd$, ficha JCPDS-ICDD número 86-0996, véanse a modo de ejemplo los perfiles de difracción de rayos X en polvo (DRX) que se muestran en la

Figura 5.1, que corresponden a la composición $\text{Gd}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{VO}_4$, preparada con diferentes combinaciones de reactivos (NIT o CLR), pH (ajustado a 4, 7 ó 10), y tiempos de síntesis t (2 ½ h, 7 h, 13 h ó 24 h).

Sin embargo, esas condiciones de preparación, y especialmente el pH, tienen una influencia notable en el color de los productos, que varía de naranja a amarillo, y de amarillo a amarillo pálido, y finalmente a blanco, en aquellos preparados a pH ácido, neutro y alcalino, respectivamente, véase la Figura 5.2. Asimismo, la anchura FWHM de las reflexiones de Bragg en los perfiles de DRX de la Figura 5.1 muestra una dependencia clara con el pH, lo que según la ecuación de Scherrer (Ec. 4.5) es una indicación de la variación del tamaño medio de los dominios cristalinos individuales con el pH del medio de reacción. La Tabla 5.1 recoge los tamaños medios calculados del dominio cristalino para las diferentes muestras preparadas de la composición seleccionada $\text{Gd}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{VO}_4$.

Tabla 5.1. Tamaño medio del dominio cristalino calculado según la fórmula de Scherrer para muestras de composición $\text{Gd}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{VO}_4$ preparadas por síntesis hidrotérmica a 185 °C, utilizando nitratos o cloruros como reactivos, pH del medio 4, 7 ó 10, y tiempos de reacción t $2\frac{1}{2}\text{ h} \leq t \leq 24\text{ h}$. Los datos entre corchetes son los tamaños calculados después del tratamiento térmico a 600 °C durante 5 h.

Tamaño de dominio cristalino D _{DRX} (nm)			
Tiempo <i>t</i> (h)	Nitratos	Cloruros	
	pH 4		
2 ½	25		23
6	26		23
13	37		25
24	40	[43]	25
	pH 7		
2 ½	15		20
6	18		20
13	21		25
24	25	[34]	25
	pH 10		
2 ½	10		14
6	12		14
13	12		16
24	14	[19]	16

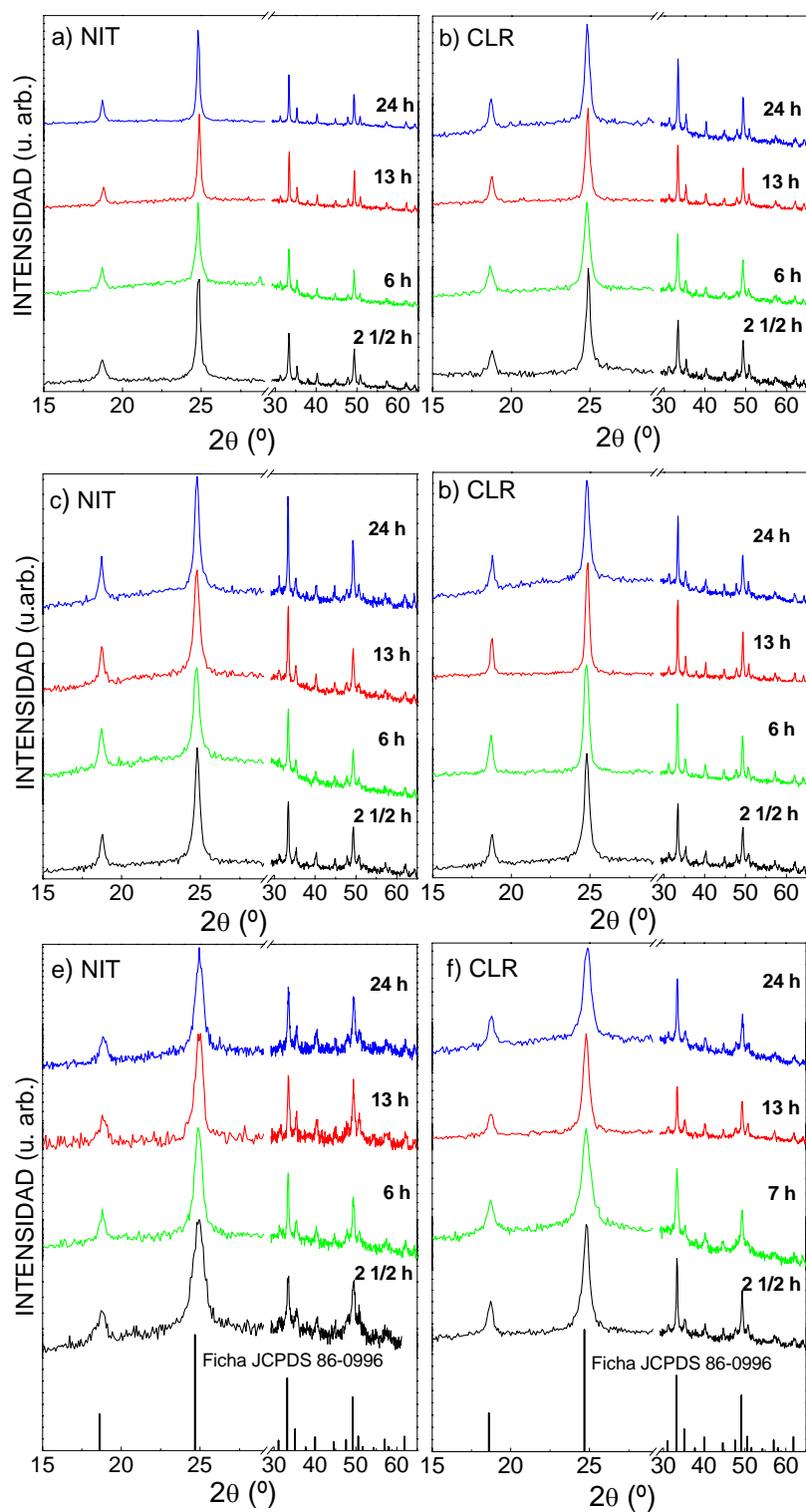


Figura 5.1. Diagramas de difracción de rayos X de $\text{Gd}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{VO}_4$ preparados por síntesis hidrotermal a $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con tiempos de reacción t de $2\frac{1}{2}$ h, 6 h, 13 h ó 24 h: Con pH 4, a) con reactivos nitratos, b) con reactivos cloruros. Con pH 7, c) con nitratos, d) con cloruros. Con pH 10, e) con nitratos, f) con cloruros. En ningún caso se realizó el recocido del material después de la síntesis. Como referencia se ha incluido en la parte inferior el esquema de las reflexiones de Bragg de la fase pura tipo zircón de GdVO_4 , con simetría tetragonal del grupo espacial $I4_1/amd$, ficha n° 86-0996 del JCPDS-ICDD.

Cuando se comparan las FWHM de los picos para un mismo tipo de reactivos, NIT o CLR, e igual tiempo de reacción t , se observa un ensanchamiento progresivo al aumentar el pH de la síntesis, esto es, al ir de las síntesis ácidas a las alcalinas, lo que corresponde al decrecimiento del tamaño medio del dominio. También puede observarse que las reflexiones más anchas correspondientes a dominios más pequeños son las de las muestras preparadas con tiempos de reacción t más cortos, y según va incrementándose el tiempo de tratamiento hidrotérmal t desde 2 ½ h a 24 h el tamaño del dominio aumenta, y a la vez se favorece la cristalización de la muestra, tal como lo indica la progresiva mejora del ruido de fondo del diagrama de DRX. Por otro lado, a igualdad del resto de las condiciones de síntesis, las FWHM de los picos de DRX de las muestras preparadas con NIT son mayores que con CLR, con la posible excepción de las preparadas a pH 4, esto es, los reactivos NIT dan lugar, en general, a dominios cristalinos más pequeños que los CLR.

De acuerdo con los resultados anteriores, la combinación de reactivos NIT, pH alcalino y tiempos cortos de síntesis hidrotérmal favorece la preparación de los vanadatos GdVO_4 dopados con Ln^{3+} con tamaño de dominio más pequeño.

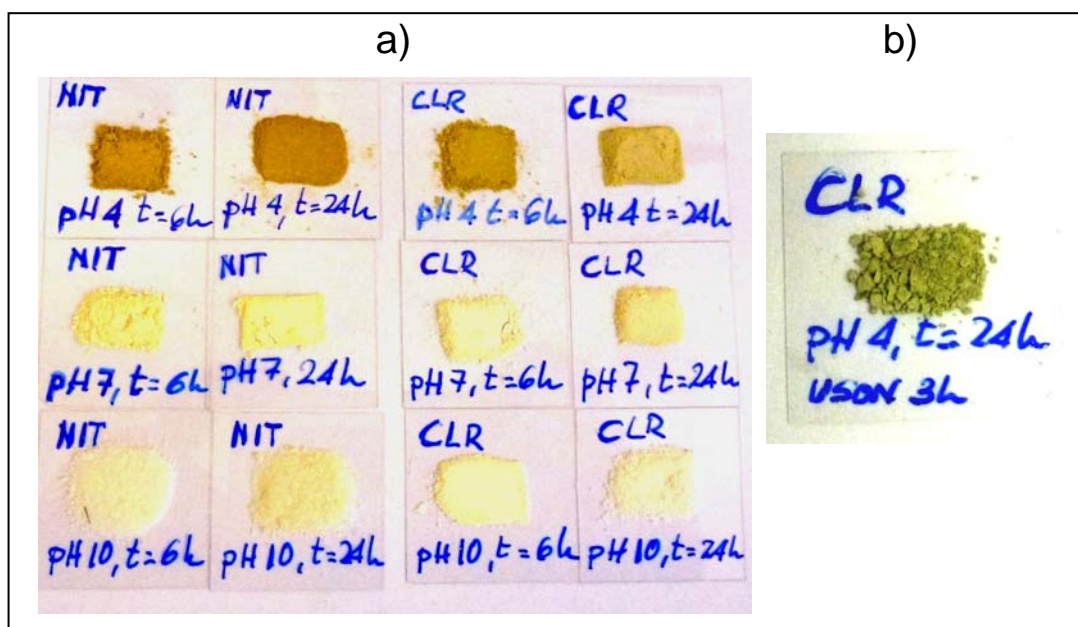


Figura 5.2. a) Comparación del color de $\text{Gd}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{VO}_4$ preparado por síntesis hidrotérmal a 185 °C con tiempos de reacción t de 6 h o 24 h, según según el pH de la síntesis hidrotérmal. b) Color verdoso de una muestra de $\text{Gd}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{VO}_4$ preparada tras someter el material hidrotérmal a ultrasonidos durante 3 h.

Los patrones de DRX de las muestras después del recocido a 600 °C durante 5 h muestran picos más estrechos, tal como se observa en la Figura 5.3, que corresponden a tamaños de dominios cristalinos más grandes, véase la comparación de tamaños que se incluye en la Tabla 5.1 para las muestras preparadas con NIT y $t = 24$ h antes y después del recocido.

Para un conjunto común de reactivos, pH y tiempo de reacción t , los parámetros a y c de la celda unidad de la serie de composiciones $\text{Gd}_{1-x}\text{Tm}_x\text{VO}_4$, calculados por análisis de los datos de DRX por el método de Rietveld, decrecen progresivamente desde $x = 0.002$ a $x = 0.05$, tal como se espera de la sustitución de Gd^{3+} (radio iónico 1.054 Å) por Tm^{3+} (0.994 Å).¹ Sin embargo, dependiendo de las condiciones de preparación, la presencia de una pequeña cantidad de V^{4+} reducido, que pudo deducirse del color más verdoso de la muestra, Figura 5.2b, hace inútil cualquier comparación más detallada entre los parámetros de celda unidad.

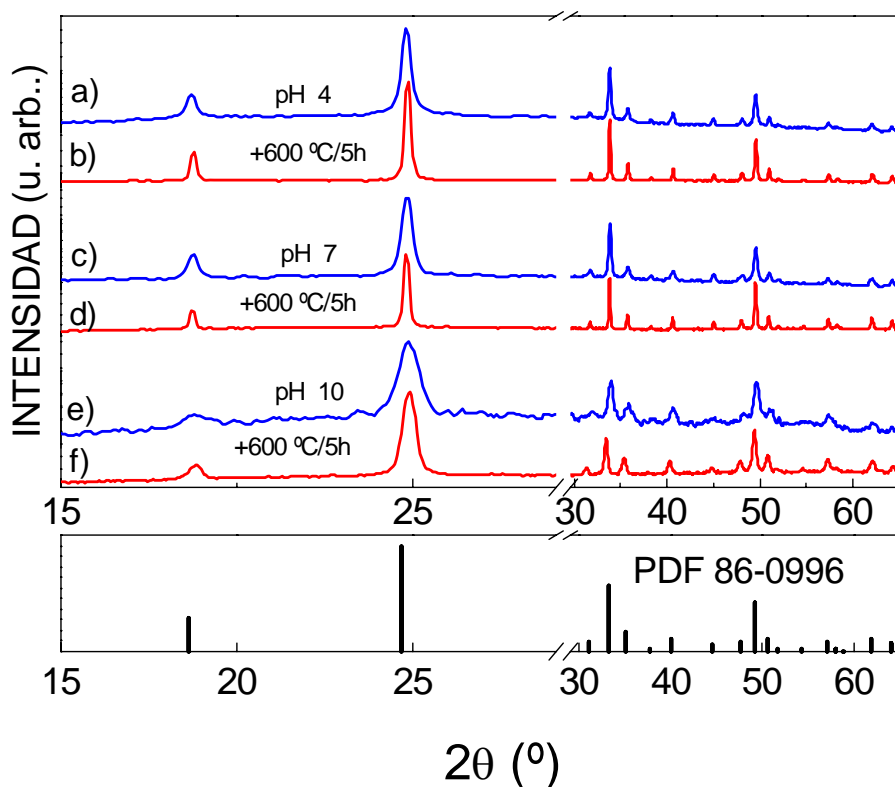


Figura 5.3. Diagramas de difracción de rayos X de $\text{Gd}_{0.99}\text{Tm}_{0.01}\text{VO}_4$ preparado por síntesis hidrotermal a 185 °C durante 13 h, utilizando nitratos de Gd y de Tm como reactivos y diferente pH del medio de reacción: a) y b) pH 4; c) y d) pH 7; e) y f) pH 10. Los diagramas en a), c) y e) corresponden a los materiales resultantes del tratamiento hidrotermal, y aquellos en b), d) y f) son de los productos resultantes, en cada caso, del recocido posterior a 600 °C durante 5 h. En la parte inferior de la figura se ha incluido el esquema de las reflexiones de Bragg de la fase pura de GdVO_4 , de simetría tetragonal $I4_1/amd$, ficha nº 86-0996 del JCPDS-ICDD

El tratamiento hidrotermal de las soluciones con pH ácido de los reactivos NIT durante tiempos muy breves ($t = 1$ h) origina mezclas de color anaranjado constituidas por una cantidad variable del ortovanadato tetragonal Tm:GdVO₄ y fases de estructura laminar tipo *xerogel*, tales como el óxido V₂O₅·nH₂O,² véanse en la Figura 5.4a los picos intensos y estrechos correspondientes a las reflexiones (00*l*), o las fases NH₄VO_x, por ejemplo el compuesto NH₄V₃O₈ (Ficha N° 88-1473 del JCPDS-ICDD) con estructura monoclinica (grupo espacial $P2_1/m$) formada por capas sinusoidales de composición V₃O₈⁻ entre las que se sitúan los cationes NH₄⁺,³ que se detecta en el producto cuando antes del tratamiento hidrotermal la solución se somete a agitación intensa durante 1 h, véase la Figura 5.4b. De hecho, la fase tetragonal de GdVO₄ puede obtenerse tras un periodo de 24 h de agitación de la solución de los reactivos, sin tratamiento hidrotermal de dicha solución, pero el material resultante es poco cristalino, véase la Figura 5.4c.

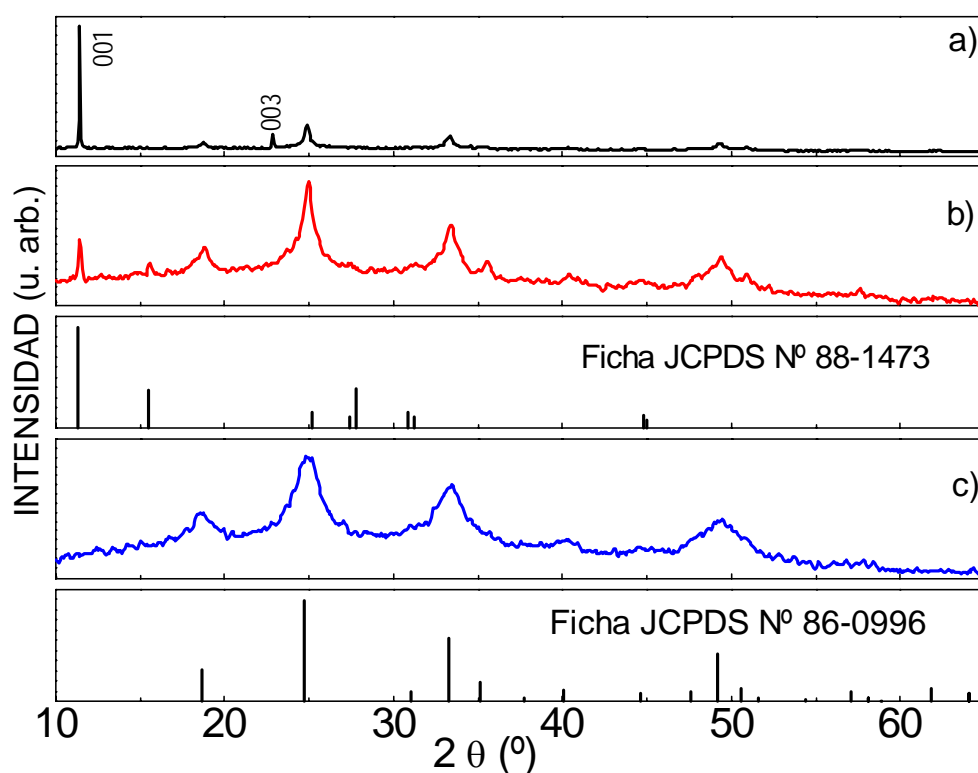


Figura 5.4. Diagramas de difracción de rayos X de muestras de composición Gd_{0.95}Tm_{0.05}VO₄ preparadas en medio ácido con pH 4, nitratos de Gd y Tm como reactivos y diferentes periodos de agitación previa y/o síntesis hidrotermal t : a) $t = 1$ h, los picos muy estrechos se han indexado como reflexiones (00*l*) de la fase laminar de tipo *xerogel* de V₂O₅·nH₂O. b) 1 h de agitación y después tratamiento hidrotermal con $t = 1$ h. c) 24 h de agitación sin tratamiento hidrotermal. Para facilitar la comparación, se han incluido los patrones de difracción de rayos X (JCPDS-ICDD) de GdVO₄ tetragonal (n° 86-0996) y de la fase monoclinica laminar NH₄V₃O₈ (n° 88-1473).

La Figura 5.5 muestra los resultados obtenidos por medidas de *dynamic light scattering* (DLS) de tamaño hidrodinámico de partícula D_{DLS} (cf. sección 4.2.2), y su distribución por número y por volumen de partículas, para vanadatos de composición $Gd_{0.995}Tm_{0.005}VO_4$ preparados por síntesis hidrotermal a 185 °C durante $t = 24$ h con pH 4, 7 ó 10.

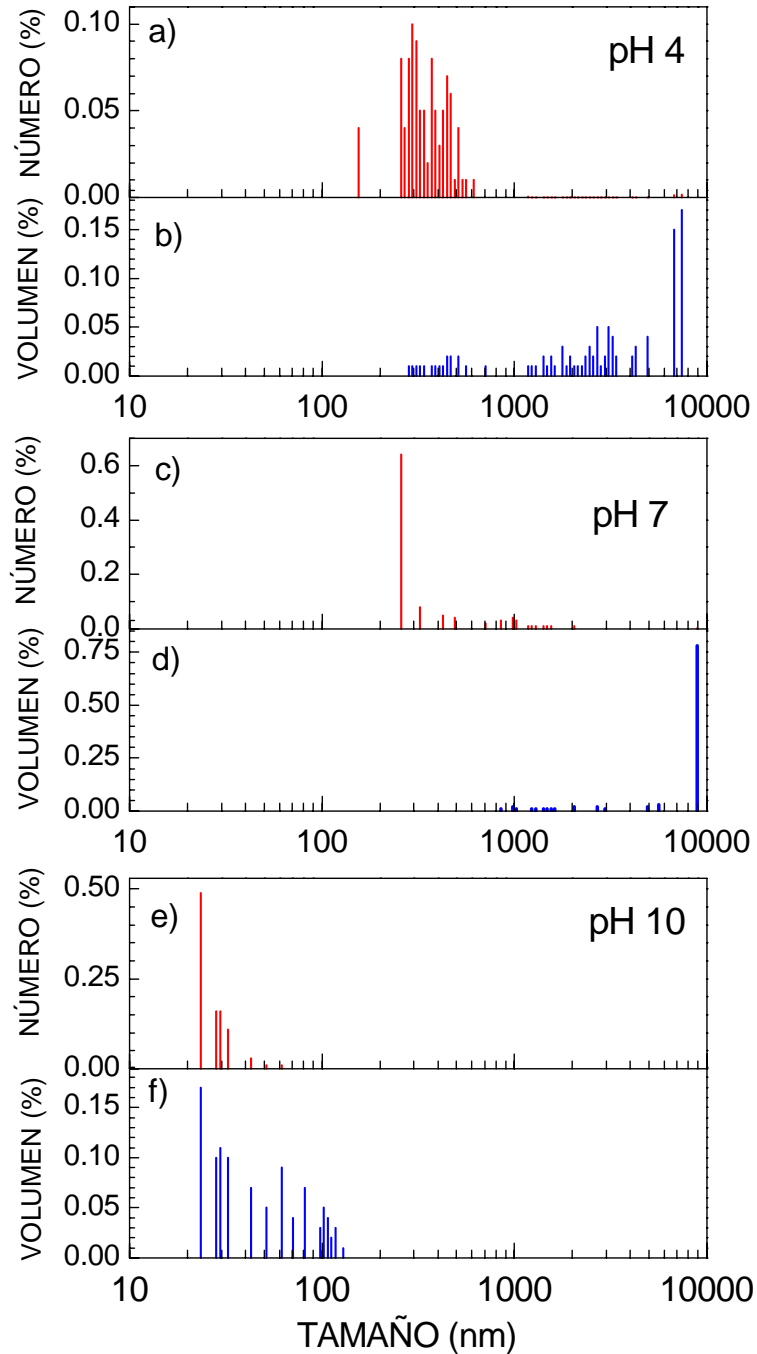


Figura 5.5. Distribución por número y por volumen del tamaño hidrodinámico D_{DLS} de las partículas de vanadatos hidrotermales ($T = 185$ °C, $t = 24$ h, reactivos nitratos de los lantánidos) de composición $Gd_{0.995}Tm_{0.005}VO_4$, preparados a diferente pH: a) y b) pH 4. c) y d) pH 7. e), f) pH 10.

Para la muestra preparada a pH 4 una proporción de partículas cercana al 90 % tiene tamaños en el rango 150-500 nm, la fracción más abundante con tamaño ~300 nm, pero representan sólo el ~ 15 % del volumen total, con el 85 % restante constituido por partículas más grandes, de tamaños entre 1 y 7 µm, véanse las Figuras 5.5a y 5.5b.

Para la muestra de pH 7, Figuras 5.5c y 5.5d, el ~ 65 % de las partículas tienen tamaños de ~260 nm, y otro ~ 20 % esté en el rango de 320-500 nm, pero el ~ 85 % del volumen total está constituido por partículas de 5 a 8 µm.

Las partículas del vanadato preparado a pH 10 presentan una distribución de tamaño mucho más estrecha, Figuras 5.5e y 5.5f, con el 99 % de partículas con tamaños entre 23 y 60 nm, y prácticamente la mitad de ellas con tamaño en el límite inferior. Es notable que no se observa la presencia de micropartículas, ni tan siquiera de nanopartículas con tamaño superior a 200 nm.

Los anteriores tamaños medios D_{DLS} evidencian la existencia de procesos de aglomeración de los dominios cristalinos (o *nanopartículas cristalinas primarias*) en preparaciones a pH ≤ 7. De hecho, en las muestras correspondientes a pH 4 y pH 7 aparecen unos pocos pero muy voluminosos agregados de partículas (D_{DLS} > 1 µm), que son mayores para la muestra de pH 7, véanse las Figuras 5.5d y 5.5e. Para el vanadato preparado a pH 10 la diferencia entre el tamaño medio de dominio cristalino calculado por DRX y el tamaño de nanopartícula medido por DLS se debe fundamentalmente a que en el tamaño “hidrodinámico” D_{DLS} se incluye el espesor de una segunda capa alrededor de la partícula, su capa de solvatación, constituida por los iones del medio acuoso adsorbidos en la superficie de la partícula.⁴

5.1.2 Superficie específica y agregación de las partículas cristalinas

La Tabla 5.2 muestra los valores medidos de la superficie específica S_{BET} (cf. sección 4.2.4) de adsorción/desorción para los vanadatos anteriores, de composición Gd_{0.995}Tm_{0.005}VO₄, según el pH del medio en el que se prepararon. Se observa un importante incremento en S_{BET} con el pH del medio de reacción. A partir de los datos de S_{BET} y de los tamaños hidrodinámicos D_{DLS} puede calcularse el denominado “número medio de aglomeración” AAN^{4,5} (siglas de *average agglomeration number*), que es una estimación del número medio de partículas en un agregado esférico,

$$AAN = \frac{D^3}{d^3} \times \phi_p$$

donde D es el diámetro del agregado, d el diámetro de la partícula y ϕ_p la eficiencia o grado de empaquetamiento de las partículas dentro del agregado, asumiéndose $\phi_p = 0.6$ para esferas libres con empaquetamiento al azar.^{4,5} Como D se emplea el D_{DLS} de la fracción más numerosa en cada caso, esto es, no se considerarán los agregados de volumen extraordinario, y el diámetro esférico equivalente de la partícula se calcula a partir de la medida de adsorción de gas BET como:⁴

$$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \times \rho}$$

con d_{BET} en μm , S_{BET} en m^2/g , y ρ la densidad del vanadato (5.477) en g/cm^3 . Los valores de D_{DLS} , d_{BET} y AAN de las partículas cristalinas de $Gd_{0.995}Tm_{0.005}VO_4$ preparado con pH 4, 7 ó 10 se indican en la Tabla 5.2. Tal como puede observarse en esa Tabla, AAN es próximo a 1 para el vanadato preparado con pH 10, pero experimenta un notable incremento en el orden $AAN_{pH10} < AAN_{pH4} < AAN_{pH7}$, lo que corrobora la aglomeración de nanopartículas cristalinas en vanadatos de $pH \leq 7$, e indica que en la preparación con pH neutro los agregados están constituidos por un número más elevado de partículas que en el material de pH 4.

Tabla 5.2. Tamaño hidrodinámico, D_{DLS} (fracción más abundante), superficie específica, S_{BET} , diámetro equivalente, d_{BET} , y número medio estimado de partículas en un agregado, AAN, para vanadatos hidrotermales ($T = 185^\circ C$, $t = 24$ h, reactivos nitratos de los lantánidos) de composición $Gd_{0.995}Tm_{0.005}VO_4$ preparados a diferente pH

pH	D_{DLS} (nm)	S_{BET} (m^2/g)		d_{BET} (nm)	AAN
		Adsorción	Desorción		
4	300	6	6	183	3
7	260	20	20	55	64
10	35	32	31	34	1

5.1.3 Análisis vibrónico de especies adsorbidas en la superficie de las partículas

Para evaluar posibles diferencias adicionales derivadas de las condiciones de preparación y relativas a la presencia de contaminantes adsorbidos en la superficie de las partículas (cf. sección 4.2.5), se analizaron los espectros de absorción óptica infrarroja (FT-IR) a 300 K correspondientes a vanadatos preparados con cada tipo de reactivos y pH ácido, neutro o básico. En la Figura 5.6 se comparan los espectros FT-IR de muestras de la misma composición, $Gd_{0.95}Tm_{0.05}VO_4$, preparadas por reacción

hidrotermal a 185 °C a partir de reactivos NIT o CLR de Gd y Tm, y pH 4, 7 ó 10. En todos los casos las bandas que se observan son fundamentalmente las mismas, los máximos en $\sim 450\text{ cm}^{-1}$ y en $\sim 830\text{ cm}^{-1}$ se asignan a la tensión Gd-O y a la tensión antisimétrica ν_3 de VO_4^{3-} , respectivamente, mientras que las bandas anchas centrados en $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ y en $\sim 3430\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los modos de flexión de HOH y a los modos vibrónicos de tensión de los grupos OH⁻, respectivamente, del agua de red (moléculas de agua unidas a la red cristalina por enlaces débiles, bien enlaces de hidrógeno al anión o enlaces iónicos al metal, o ambos).⁶ La única diferencia que se aprecia en esos espectros la constituye el pico muy fino en 1385 cm^{-1} presente para los vanadatos preparados a partir de NIT, que se atribuye al modo antisimétrico de tensión ν_3 de NO_3^- adsorbido en la superficie del material preparado,^{7,8} y que al parecer es inevitable cuando se utiliza este tipo de reactivos como fuente del lantánido en la síntesis hidrotermal. La intensidad del pico en 1385 cm^{-1} así como la de las bandas anchas del agua de red resultan mayores en el material preparado con pH 10, lo que es coherente con la mayor superficie específica del mismo. El NO_3^- adsorbido, y prácticamente la totalidad del agua de red, desaparecen tras el tratamiento térmico a 600 °C durante 5 h, véase el espectro en la Figura 5.6c.

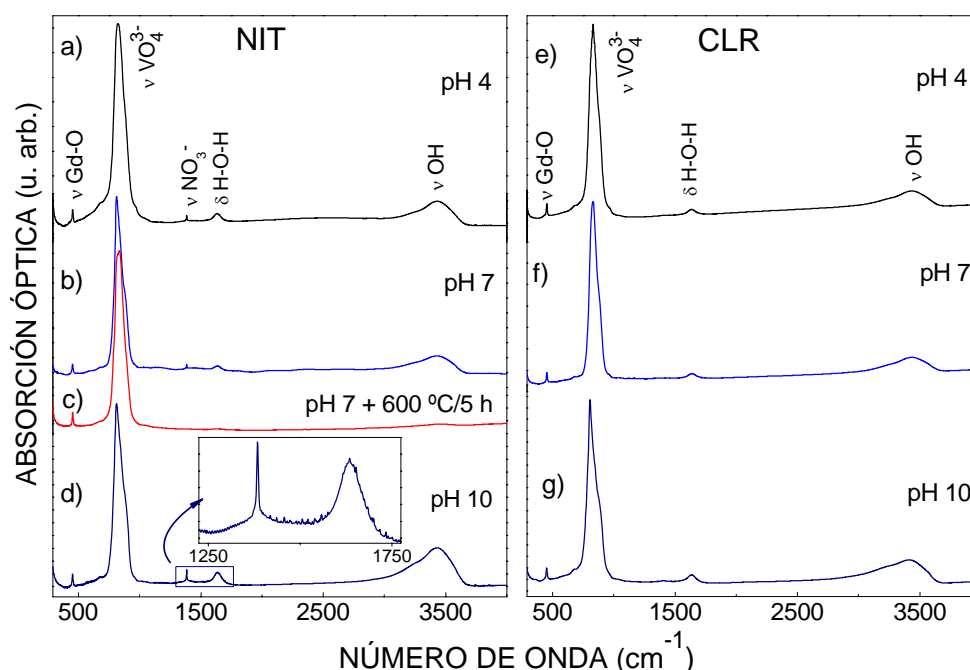


Figura 5.6. Espectros de absorción infrarroja a 300 K de $\text{Gd}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{VO}_4$ preparado por síntesis hidrotermal a 185 °C y diferentes pH: Utilizando nitratos como reactivos: a) pH 4. b) pH 7. c) pH 7 y posterior tratamiento térmico a 600 °C durante 5 h. d) pH 10. Utilizando cloruros como reactivos: e) pH 4. f) pH 7. g) pH 10.

5.2 Influencia de las condiciones de síntesis sobre la morfología y el tamaño de partícula de los vanadatos GdVO_4 dopados con Ln^{3+} : Descripción y clasificación de las morfologías

Mediante microscopías FE-SEM, TEM y HRTEM se ha realizado el estudio morfológico de las muestras preparadas, tanto tal cual se obtienen tras la síntesis hidrotermal, como con un recocido posterior a 600 °C durante 5 h (cf. sección 4.2.3). Tal como veremos, existen diferencias significativas en las morfologías, que son fundamentalmente debidas al pH, al tiempo de reacción hidrotermal t , y al recocido. A grandes rasgos, tras una visión general de las imágenes SEM y TEM se percibe que las muestras preparadas en el rango de pH 4-7 están constituidas por partículas con mezcla de formas, en algunos casos con características comunes para ambos pHs, mientras que aquellas preparadas con pH 10 tienen morfología única. Sin embargo, el uso de NIT o CLR como fuente de los lantánidos no introduce diferencias significativas en las morfologías observadas. En consecuencia, la descripción que se hace a continuación y los mecanismos de formación se discutirán en un primer bloque para los vanadatos provenientes de preparaciones con pH ácido a neutro (pH 4 – 7), y después para los correspondientes a pH alcalino (pH 10), indistintamente con respecto al origen del lantánido.

5.2.1 Morfologías en vanadatos preparados con pH ácido a neutro

En este rango de pH las muestras sintetizadas $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$ tienen color de anaranjado a amarillo, Figura 5.2. Contienen nanopartículas (NPs) cristalinas con formas poliédricas (3D) bien definidas, como las mostradas en las imágenes de las Figuras 5.7a, 5.7b, 5.8, 5.9f, 5.9g; láminas, Figuras 5.7c y 5.7d; láminas que se van enrollando en menor o mayor grado, Figuras 5.7e y 5.7f; y finalmente nanotubos (NTs), Figuras 5.7g, 5.7h y 5.9a-e.

A pH 4 las NPs se hacen más densas, con formas mejor definidas, e incluso de mayor tamaño, cuando el tiempo de la reacción hidrotermal se alarga desde $t = 2 \frac{1}{2}$ h a 24 h, típicamente de ~ 20 nm a ~ 200 nm, Figuras 5.7a y 5.7b. Cuando t se prolonga hasta 4 días la coalescencia de esas NPs genera placas paralelas entre sí, de tamaño micrométrico, que se auto-organizan apilándose con pequeñas rotaciones alrededor de un centro común, véanse las imágenes TEM y SEM en las Figuras 5.8a-c.

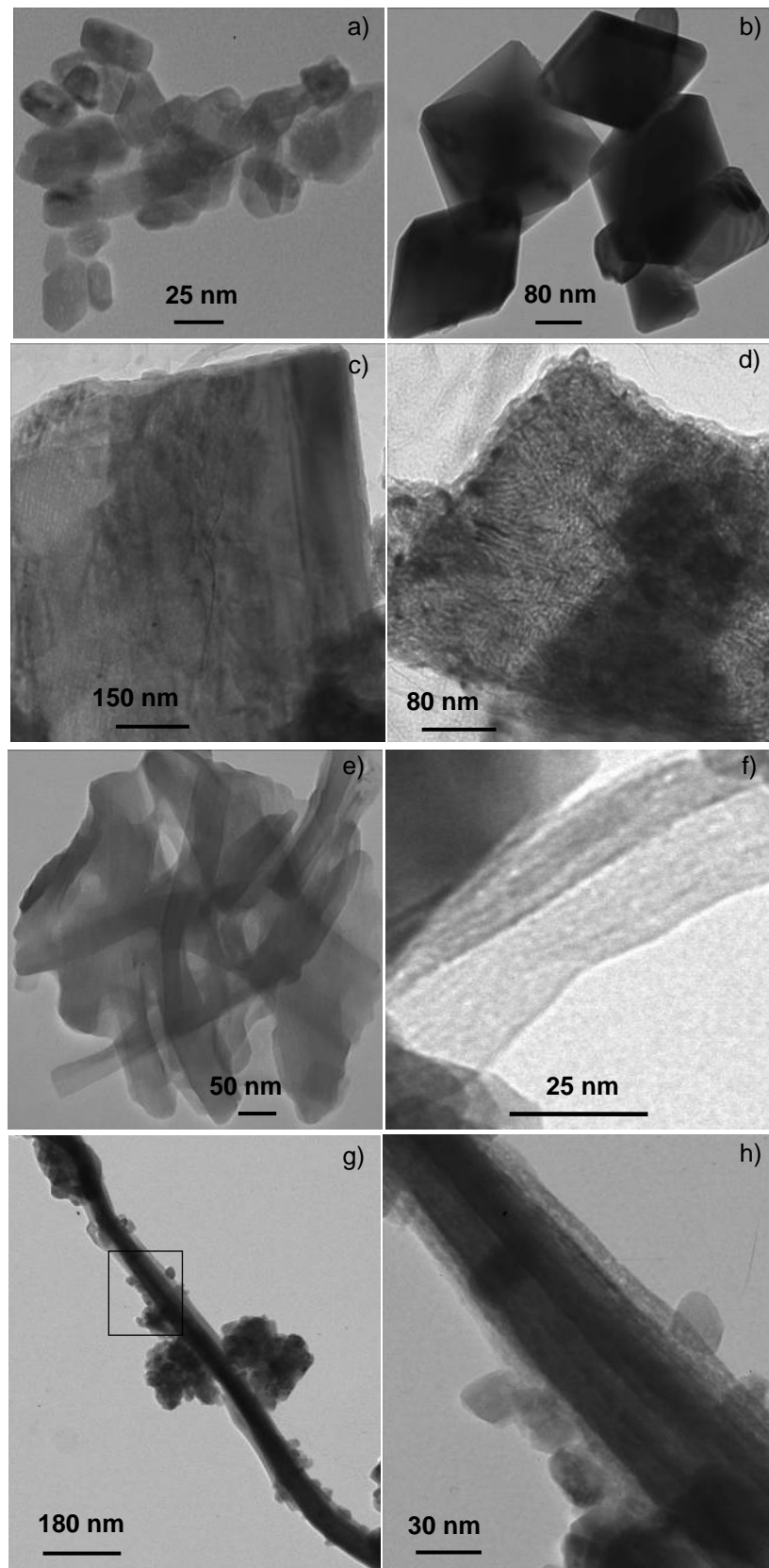


Figura 5.7. Imágenes TEM de las morfologías mixtas de vanadatos Tm:GdVO₄ preparados por síntesis hidrotermal a pH 4: a) Nanopartículas 3D después de $t = 6$ h. b) Nanopartículas densas 3D después de $t = 24$ h. c) y d) Láminas. e) y f) Formas enrolladas. g) y h) Nanotubos flexibles con $t = 24$ h. En la última preparación se incluyó un periodo de 3 horas de tratamiento en el baño de ultrasonidos.

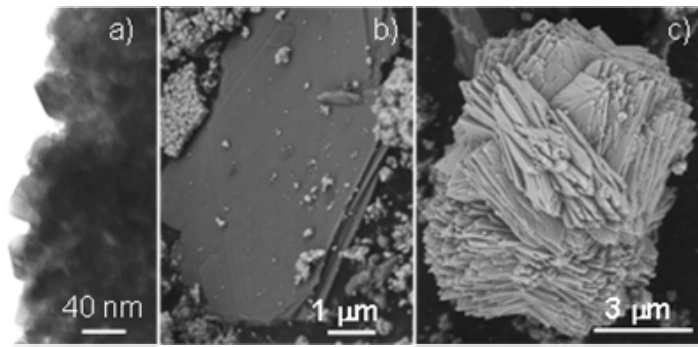


Figura 5.8. Micrografías de Tm:GdVO₄ preparado por síntesis hidrotermal con pH 4 y $t > 24$ h: a) Imagen TEM de nanopartículas coalescentes después de $t = 2$ días. b) y c) Imágenes FE-SEM de placas apiladas después de $t = 3$ días

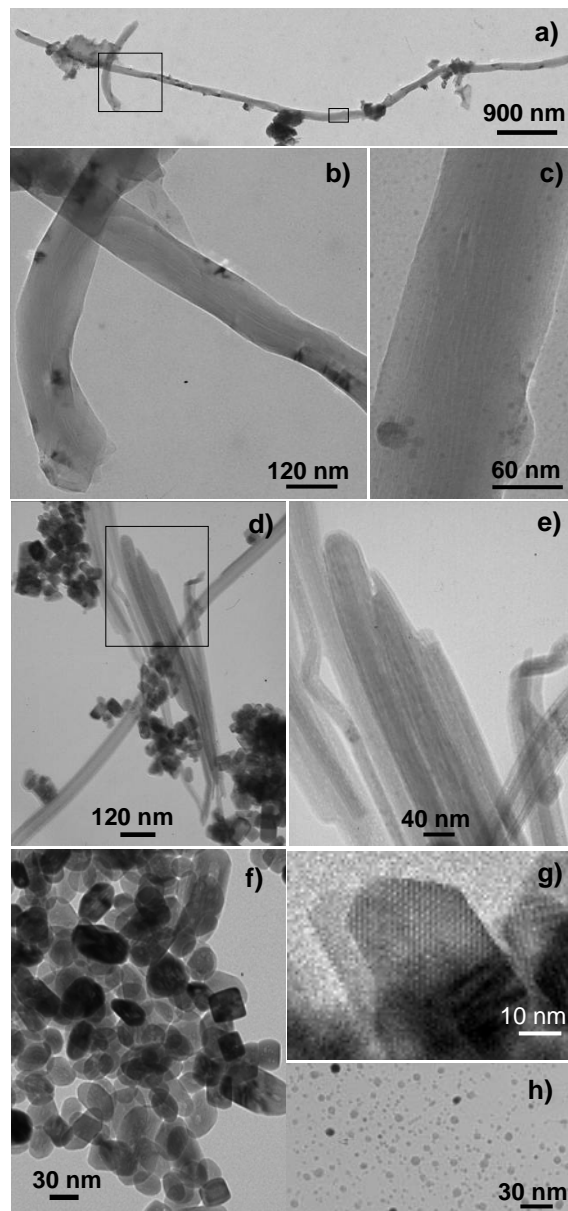


Figura 5.9. Imágenes TEM de la mezcla de morfologías observada en síntesis hidrotermales de Tm:GdVO₄ a pH 7: a), b), c) Nanotubos (NTs) largos y flexibles obtenidos en síntesis con $t = 13$ h. d) y e) Conjunto de NTs asociado longitudinalmente, en síntesis con $t = 13$ h. f) y g) Nanopartículas (NPs) poliédricas con secciones cuadradas o rectangulares, en síntesis con $t = 24$ h. h) *Nanodots* que coexisten con NPs poliédricas.

En condiciones de síntesis con pH cercano a la neutralidad, típicamente entre 5 y 7, las NPs son poliédricas, de tamaño pequeño, ~25-35 nm, independientemente del tiempo t , y principalmente muestran secciones rectangulares o cuadradas, véanse las Figuras 5.9f y 5.9g.

La formación de NTs de Tm:GdVO₄ completamente cerrados y flexibles, con varias μm de largo y diámetros de entre ~60 y 120 nm, parece estar favorecida sobre otras nanoarquitecturas parcialmente enrolladas en los tratamientos hidrotermales con $t > 13$ h, con pH en el rango 4 a 7, véanse las Figuras 5.7g, 5.7h y las Figuras 5.9a-c. En las mismas condiciones de síntesis también pueden observarse conjuntos de NTs asociados longitudinalmente, Figuras 5.9d y 5.9e. Adicionalmente se ha observado la existencia de *nanodots* de 3 a 9 nm rodeando las NPs y los NTs en las muestras preparadas a pH 4-7, véase la Figura 5.9h.

Después del tratamiento térmico a 600 °C durante 5 h la morfología de las muestras de vanadatos preparadas hidrotermalmente en el rango de pH 4-7 y con t hasta 24 h experimenta algunas modificaciones. La Figura 5.10a muestra una visión general representativa de las morfologías para pH 4 observadas tras este tratamiento, que aparecen más detalladas en las imágenes de las Figuras 5.10b-e.

Las NPs aparecen ahora con los bordes más redondeados y con cierta porosidad interna, con tamaños de ~100 a 200 nm en las muestras de pH 4, Figura 5.10b, y más pequeñas, 25-35 nm, en las de pH 7, Figura 5.11a. Estas últimas tienen secciones cuadradas o rectangulares, presentan una distribución de tamaño bastante homogénea, y son la morfología más abundante observada en las muestras preparadas a pH 7 y posteriormente recocidas. Las NPs más grandes y también algo más densas en las muestras de pH 4 se unen entre sí con buena alineación, Figuras 5.10c y 5.10d. También se observan nanobarras con estructura porosa muy bien definida, por coalescencia de las partículas poligonales, con estas últimas perfectamente orientadas y ordenadas en una dirección, Figura 5.10e. Las nanobarras coexisten con nanocintas muy cristalinas, bien individualizadas, Figura 5.11b, o densamente apiladas, Figura 5.11c. Las nanocintas no se observaron en las muestras hidrotermales sin recocido, esto es, se generan específicamente con el tratamiento térmico posterior. También se observaron NTs, que parecen rígidos y bien rectos, Figuras 5.11d y 5.11e, en lugar de aquellos flexibles que aparecían antes del recocido, pero en cualquier caso las nanobarras y especialmente las nanocintas son las morfologías predominantes tras el tratamiento térmico de las

muestras hidrotermales preparadas en medios con pH ácido. Estas formas alargadas pueden aparecer festoneadas por NPs poligonales discretas.

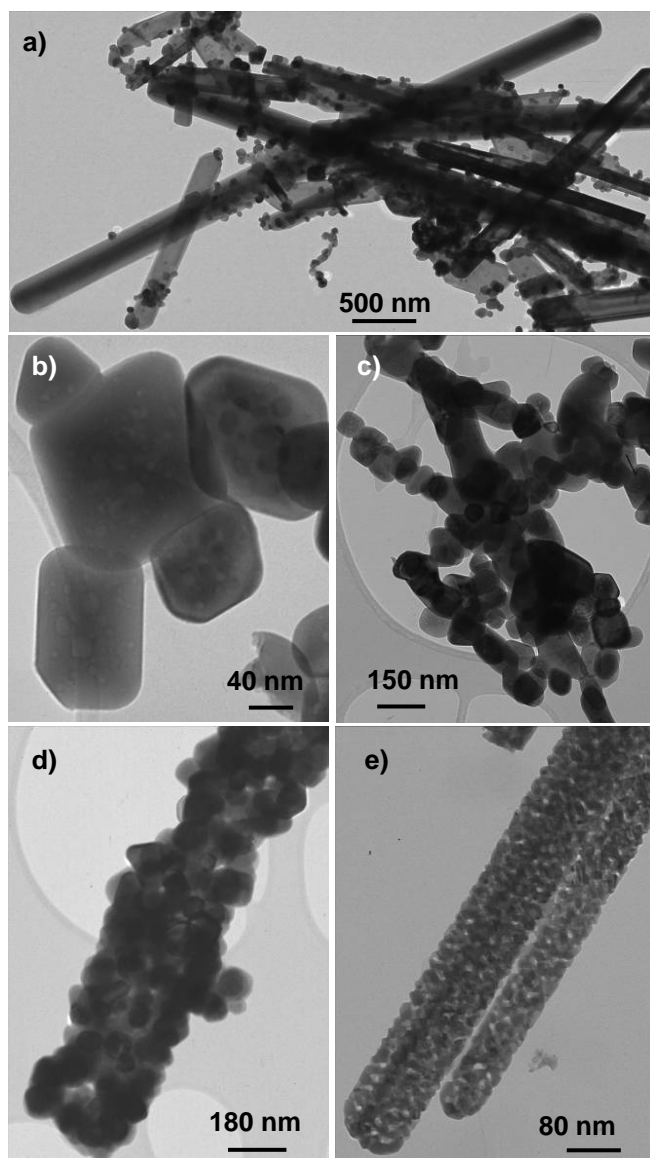


Figura 5.10. Imágenes TEM de las morfologías de Tm:GdVO₄ después del tratamiento térmico a 600 °C durante 5 h de los materiales hidrotermales preparados con pH 4: a) Vista general, que permite ver nanocintas, nanobarras y nanopartículas (NPs) poliédricas 3D. b) NPs 3D con cavidades redondeadas en su estructura. c) y d) NPs 3D asociadas con alineamiento. e) Nanobarras porosas formadas por NPs 3D.

Asimismo se observaron partículas densas, de tamaño micrométrico ($\sim 1\text{--}8\ \mu\text{m}$), en concordancia con los resultados previos por DLS, con formas octaédricas, aglomeradas, y en algunos casos rodeadas por nanocintas, Figura 5.11f.

Por otra parte, las muestras preparadas mediante tratamientos hidrotermales prolongados, de 3 a 4 días, no experimentan cambios notables en su morfología, esto es, siguen estando constituidas por placas densas de tamaño micrométrico.

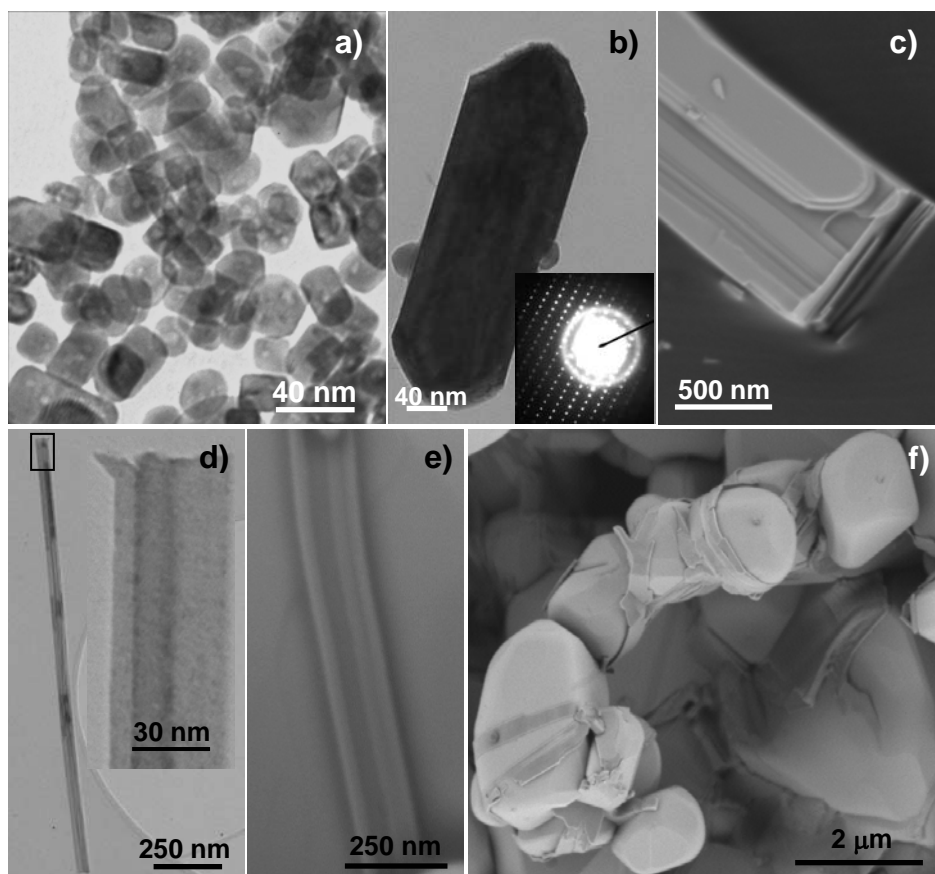


Figura 5.11. Morfologías de Tm:GdVO₄ preparados por síntesis hidrotermal con pH 4-7 después del recocido a 600 °C durante 5 h: a) Imagen TEM de NPs con sección cuadrada o rectangular (pH 7). b) Imagen TEM de una nanocinta (pH 4), e insertada una imagen de difracción de electrones (SAED). c) Imagen SEM de cintas densas apiladas. d) Imagen TEM de un nanotubo (NT) (pH 7). Imágenes SEM de: e) NTs asociados longitudinalmente (pH 7), y f) Partículas de forma octaédrica y tamaño micrométrico, rodeadas de nanocintas (pH 7).

5.2.2 Morfologías en vanadatos preparados con pH alcalino

Las síntesis hidrotermales de vanadatos Tm:GdVO₄ llevadas a cabo en el rango de pH alcalino 8-10 producen un polvo policristalino cuyo color varía de amarillo pálido a blanquecino, Figura 5.2a, que está constituido por NPs con formas que van desde el tipo huso a granos redondeados. Los nanohusos, de ~70-100 nm de longitud, se forman a pH moderadamente alcalino, y parecen estar formados por NPs alargadas de ~ 10 nm de diámetro asociadas longitudinalmente, véanse las Figuras 5.12a y 5.12b. En todos los casos los nanohusos son porosos, y resultan más alargados cuando la preparación se hace con reactivos CLR que con NIT, compárense las imágenes de las anteriores Figuras, que corresponden a preparaciones con CLR de los lantánidos, con las de las Figuras 5.12c y 5.12d de vanadatos preparados con NIT.

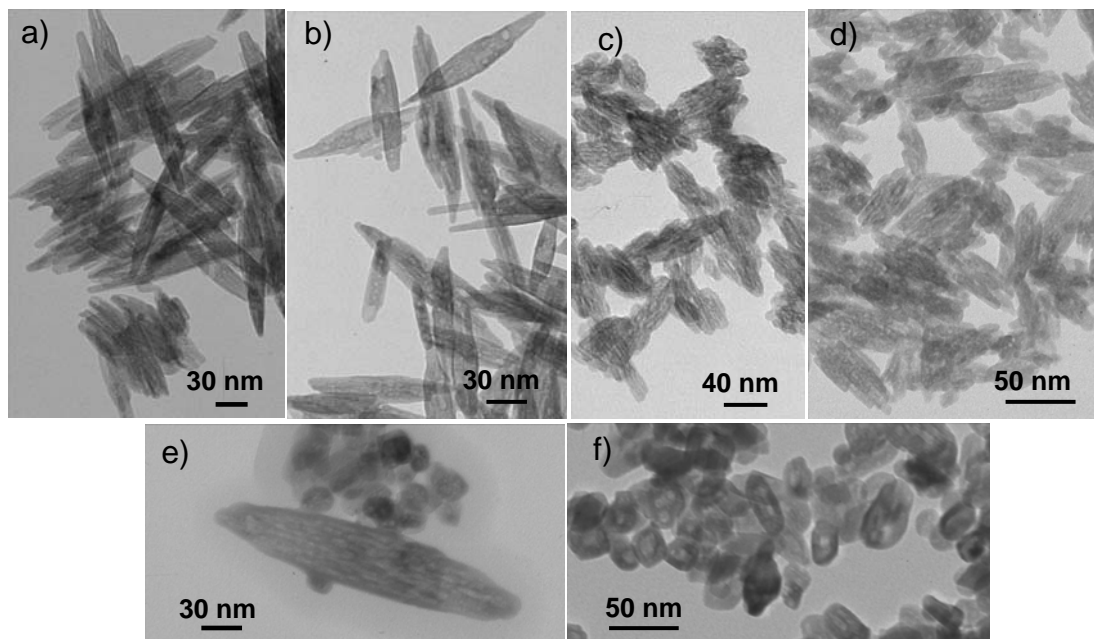


Figura 5.12. Imágenes TEM de Tm:GdVO₄ preparado por síntesis hidrotermal a pH 10: a) y b) Morfología tipo nanohuso con $t = 13$ h utilizando cloruros como reactivos. c) y d) Nanohusos con $t = 6$ h y 24 h, respectivamente, usando cloruros como reactivos. e) Nanohusos de mayor tamaño, con la dispersión de nitratos envejecida 3 días, y $t = 2$ días. f) Morfología tipo grano redondeado después del tratamiento a 600 °C del material hidrotermal preparado con $t = 6$ h y nitratos como reactivos.

La distribución de tamaños de los nanohusos es prácticamente homogénea en aquellas preparaciones para las que se siguió la pauta habitual, esto es, sin envejecer la dispersión de los reactivos antes de la reacción hidrotermal, y con duración t de esta última entre 2 ½ h y 24 h. Los husos presentan un tamaño mayor, de ~ 40 nm de ancho y 230 nm de largo, cuando se la dispersión se envejece durante un cierto tiempo y se prolonga la duración de la reacción hidrotermal. Adicionalmente, los husos más grandes están acompañados de NPs con forma de grano redondeado, Figura 5.12e. El incremento del pH y el recocido a 600 °C del material hidrotermal producen NPs del vanadato Tm:GdVO₄ con morfología de grano redondeado y distribución homogénea de tamaño, Figura 5.12f.

La Tabla 5.3, que aparece al final de la sección 5.3, recoge el resumen de las morfologías anteriormente descritas.

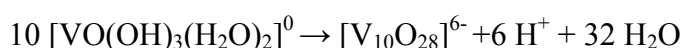
5.3 Relación de la morfología del vanadato con la estructura de las fases cristalinas VO_x de los precursores moleculares de V⁵⁺ en la dispersión: Mecanismos de crecimiento

Hasta ahora hemos descrito las morfologías que se han observado en los vanadatos GdVO₄ dopados con Tm³⁺ según una amplia variedad de condiciones de preparación, y de la existencia o no de un proceso de tratamiento térmico posterior a la reacción

hidrotermal. Existe en la literatura un cierto número de descripciones previas relativas asimismo a vanadatos tetragonales REVO₄ (RE= Y³⁺, lantánidos trivalentes) que se sintetizaron por rutas *sol-gel*,⁹ empleando técnicas ultrasónicas,¹⁰ e incluso por síntesis hidrotermal,^{11,12,13,14} cuyas morfologías también fueron analizadas. Sin embargo, no existe en ningún caso un estudio detallado del origen químico de tales morfologías y de los procesos por los que se produce el crecimiento de las mismas. Recientemente se han establecido correlaciones muy claras entre las morfologías de los óxidos de Vanadio (VO_x) nanoestructurados preparados por vía hidrotermal y la estructura de los precursores moleculares de V⁵⁺ presentes en la dispersión sol-gel inicial (cf. sección 3.4).¹⁵ La analogía que se advierte entre las formas que se han descrito en las secciones 5.2.1 y 5.2.2 para Tm:GdVO₄ hidrotermal y las de los óxidos VO_x nanoestructurados apunta a que el factor común lo constituyen precisamente los precursores moleculares de V⁵⁺ existentes en condiciones particulares de síntesis. Desde este punto de vista, en esta sección se planteará un análisis de las morfologías de Tm:GdVO₄ a semejanza del realizado con los óxidos VO_x. Por otra parte, el significado químico que tienen las importantes diferencias de color encontradas para la fase tipo zircón pura con una misma composición Tm:GdVO₄ dependiendo del pH en la preparación, el mismo que en el sistema de los óxidos VO_x, apoyó en un primer momento la confianza en los resultados de este análisis.

5.3.1 Morfologías asociadas al precursor molecular neutro [VO(OH)₃(H₂O)₂]⁰

Las formas poligonales 3D densas como las de las Figuras 5.7a y 5.7b, observadas en preparaciones de pH 4, están relacionadas con la presencia en la dispersión inicial de *clusters* aniónicos de decavanadatos, [V₁₀O₂₈]⁶⁻. La formación de estas entidades aniónicas, constituidas por 10 octaedros [VO₆] que comparten aristas, es el resultado de la condensación nucleofílica del precursor molecular neutro [VO(OH)₃(H₂O)₂]⁰ (véase la Figura 3.10a) existente en la dispersión de V⁵⁺ hidrolizado de pH ácido:



Las fases sólidas de decavanadatos precipitan de las dispersiones ácidas de color anaranjado-amarillo cuando hay cationes presentes. Se han descrito un buen número de tales fases con los poliedros de los Ln³⁺ situados entre los agregados decavanádicos [V₁₀O₂₈]⁶⁻ (Refs. 51-55 en el Capítulo 3). En consecuencia, puede pensarse en esas unidades [V₁₀O₂₈]⁶⁻ como los precursores hidrotermales en el crecimiento de las NPs 3D

de Tm:GdVO₄. La coalescencia de las NPs producida tras tiempos prolongados de reacción hidrotermal será la responsable del crecimiento de las placas densas de tamaño micrométrico, como los mostrados en las Figuras 5.8b y 5.8c. Además, el recocido a 600 °C producirá la eliminación de diminutas burbujas de agua adsorbida, lo que induce la aparición de las cavidades internas en las NPs, como las que se observan en la Figura 5.10b, y por otro lado también promoverá su agregación con una orientación cristalográfica adecuada (*oriented attachment*¹⁶), Figuras 5.10c y 5.10d, generando finalmente las nanobarras de la Figura 5.10e. En la Figura 5.13a-f se ilustra de forma esquemática esta ruta de condensación para la formación y crecimiento de NPs 3D, placas, nanobarras y partículas grandes de forma octaédrica, las morfologías que se observan en los vanadatos Tm:GdVO₄ preparados por síntesis hidrotermal en medio ácido.

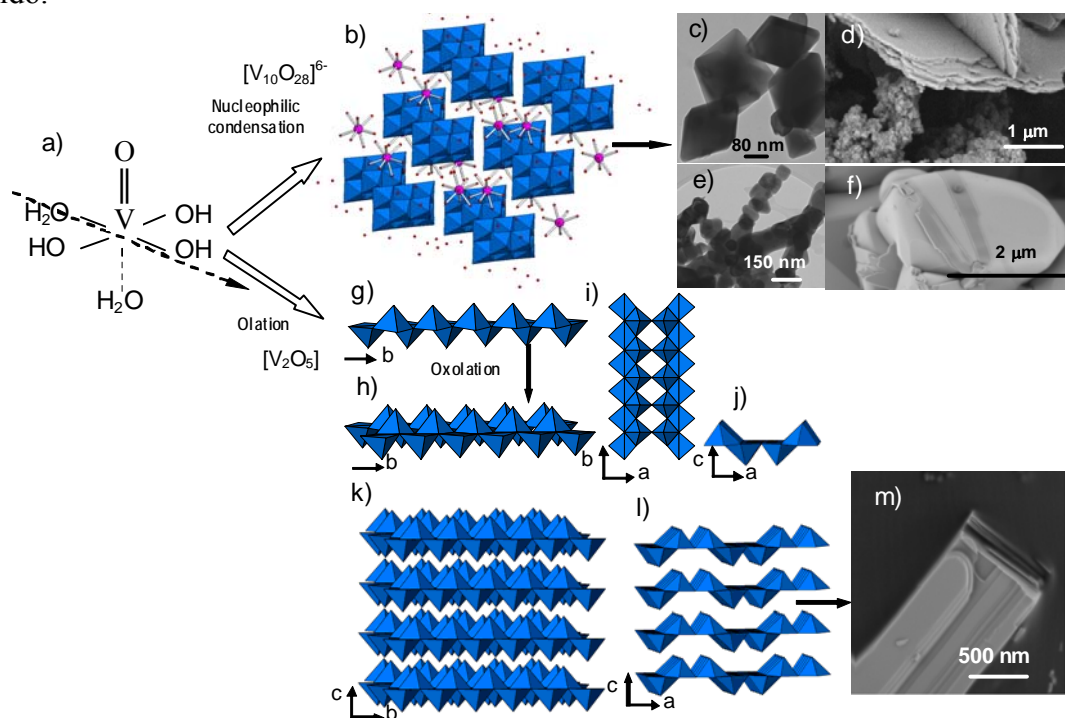


Figura 5.13. Correlación entre las estructuras cristalinas de óxidos VO_x derivadas del precursor molecular neutro de V⁵⁺, [VO(OH)₃(H₂O)₂]⁰, y las morfologías de Tm:GdVO₄ preparado por reacción hidrotermal (HT) a pH ácido: a) El precursor [VO(OH)₃(H₂O)₂]⁰ existente a pH ácido, la flecha de puntos indica la dirección de la condensación. b) Condensación nucleófila que produce unidades [V₁₀O₂₈]⁶⁻, la estructura dibujada es la de Er₂V₁₀O₂₈·25H₂O, [17], con los poliedros de ErO₈ entre los [V₁₀O₂₈]⁶⁻. c) NPs 3D de Tm:GdVO₄ preparado por síntesis hidrotermal con *t* = 24 h; d) Placas de Tm:GdVO₄ formadas por coalescencia de las NPs en c) en síntesis con *t* = 3 días. e) Alineamiento de las NPs en c) tras el recocido a 600 °C durante 5 h. f) Partículas de tamaño micrométrico de Tm:GdVO₄, también presentes tras el recocido a 600 °C de las NPs en c). g) Dobles cadenas de pirámides [V₂O₅] según la dirección *b* formadas por oxolación de [VO(OH)₃(H₂O)₂]⁰. h) Cintas constituidas por pirámides [V₂O₅] después de la oxolación según *b* de la doble cadena en g). i) y j) Vistas en los planos *ab* y *ac*, respectivamente, de las cintas en h). k) y l) Vistas de las cintas apiladas en *c* a lo largo de las direcciones *a* y *b*, respectivamente. m) Conjunto de cintas densas apiladas de Tm:GdVO₄ preparado por síntesis hidrotermal y recocido posterior a 600 °C.

Para apoyar la fiabilidad del desarrollo anterior se realizó un estudio adicional por microscopía de alta resolución HRTEM de las NPs poliédricas de Tm:GdVO₄. Las

imágenes de HRTEM de NPs individuales revelan siempre una estructura cristalina muy bien definida característica de la simetría tetragonal $I4_1/amd$ del GdVO₄. A partir del análisis de la Figura 5.14a, y del diagrama de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) en 5.14b, los espaciados resueltos resultan ser de 0.359 nm, lo que es consistente con el espaciado interplanar d entre los planos (200) de GdVO₄ (Ficha n° 86-0996 del JCPDS-ICDD). El espectro EDX de estas partículas indicaron que Gd y V están en proporción atómica cercana a la unidad, lo que confirma la estequiometría del esperada para el vanadato.

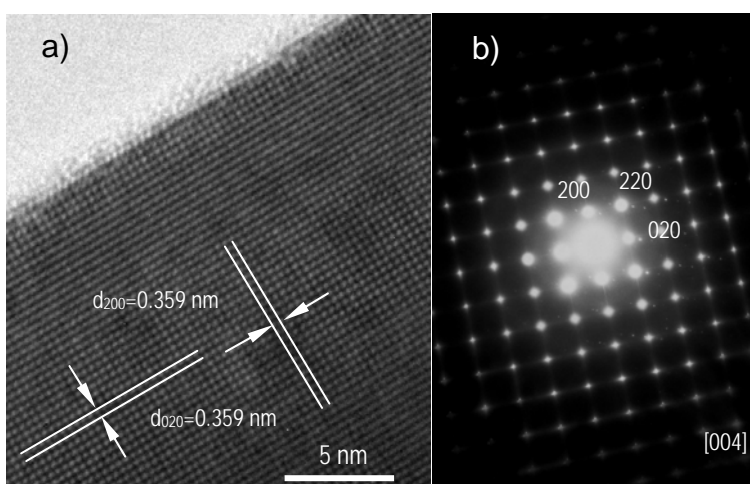


Figura 5.14. a) Micrografías HRTEM de una nanopartícula poliédrica de Tm:GdVO₄ preparada por síntesis hidrotermal con $t = 24$ h y pH ácido. b) Imagen de difracción de electrones según el eje de zona [004]

Las simulaciones del hábito de crecimiento cristalino¹⁸ de la fase tetragonal de GdVO₄ indicaron que las caras desarrolladas en las NPs poligonales de preparaciones con pH ácido son fundamentalmente las {100}, {010} y {001}, Figura 5.15a, y las {101}, {011}, {-101} y {0-11}, Figura 5.15b, véase la comparación con las imágenes de la Figura 5.15c.

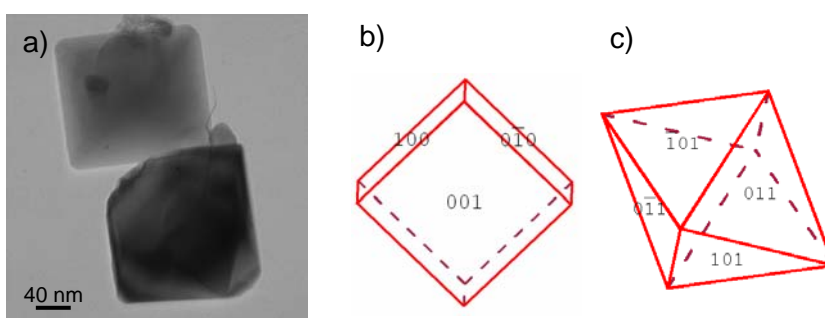


Figura 5.15. Comparación de a) la morfología de las nanopartículas poliédricas de Tm:GdVO₄ preparadas por síntesis hidrotermal con $t = 24$ h y pH ácido, con la simulación de la forma de los cristales tetragonales GdVO₄ con hábito de crecimiento correspondiente al desarrollo de las caras: b) {100}, {010}, {001}, y c) {101}, {011}, {-101}, {0-11}.

Asimismo, el precursor molecular neutro $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ puede verse involucrado en otros procesos de condensación a través de la adición nucleófila de grupos OH^- en los cationes positivos del V. La ruta de condensación –olación– cinéticamente más favorable transcurre a lo largo de la dirección en la cual se produce más fácilmente el desprendimiento de una molécula de H_2O , véase la Figura 5.13a, produciendo cadenas de pirámides VO_5 que comparten vértices. Después, la condensación más lenta –oxolación– en la dirección HO-V-OH produce dobles cadenas de unidades VO_5 , Figura 5.13 g, que se unen por una oxolación adicional que implica el grupo OH^- restante, Figuras 5.13 h-l, originando las morfologías tipo cinta observadas para los geles $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, en las que las capas de composición V_2O_5 están estabilizadas ya que los grupos $\text{V}=\text{O}$ de pirámide que comparten aristas se encuentran a diferentes lados del plano. La morfología de tipo nanocinta de $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$ preparado a pH 4, observada en la Figura 5.11a, puede tener un origen paralelo a la de los materiales $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, es decir, puede provenir de un crecimiento altamente anisotrópico durante la etapa hidrotermal, que se explica por los sucesivos mecanismos de condensación del precursor $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ existente en la dispersión hidrolizada de color naranja inicial, y que estabiliza mediante el tratamiento térmico final.

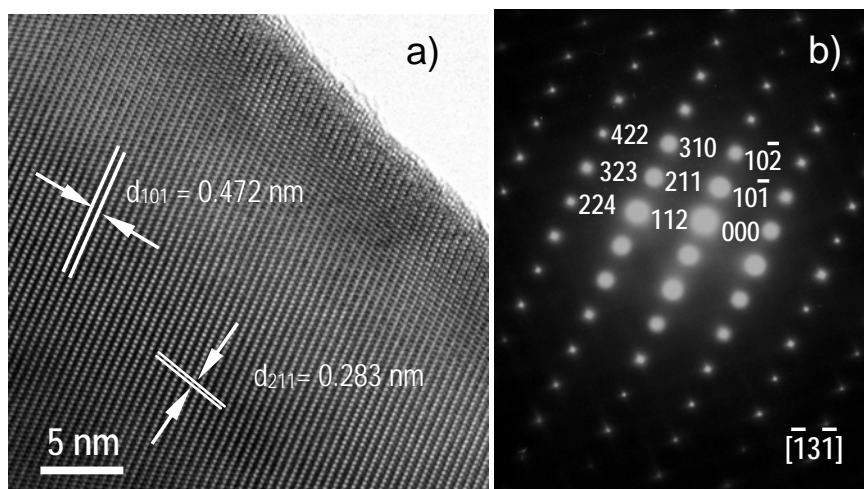


Figura 5.16. a) Imagen de HRTEM de $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$ con morfología de nanocinta preparado por síntesis hidrotermal a partir de una dispersión ácida, seguida de un recocido. b) Imagen de difracción de electrones SAED correspondiente, según el eje de zona $[-13-1]$

Adicionalmente, esas nanocintas altamente cristalinas de $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$ se auto-organizan de forma ordenada, apilándose y dando lugar a cintas más gruesas. Los análisis de HRTEM de las muestras hidrotermales sintetizadas a pH 4 y posteriormente recocidas respaldan el modelo descrito para la formación de nanocintas. Tanto la

observación del prominente espaciado interplanar de 0.472 nm en la imagen de alta resolución en la Figura 5.16a, que corresponde al espaciado d de los planos (101) de GdVO_4 , como la indexación de la imagen de difracción de electrones SAED de la Figura 5.16b, son consistentes con la fase tetragonal de GdVO_4 . El análisis por EDX de la muestra de las Figuras 5.16a y 5.16b también confirma la relación 1:1 de Gd y V en las nanocintas, Figura 5.17.

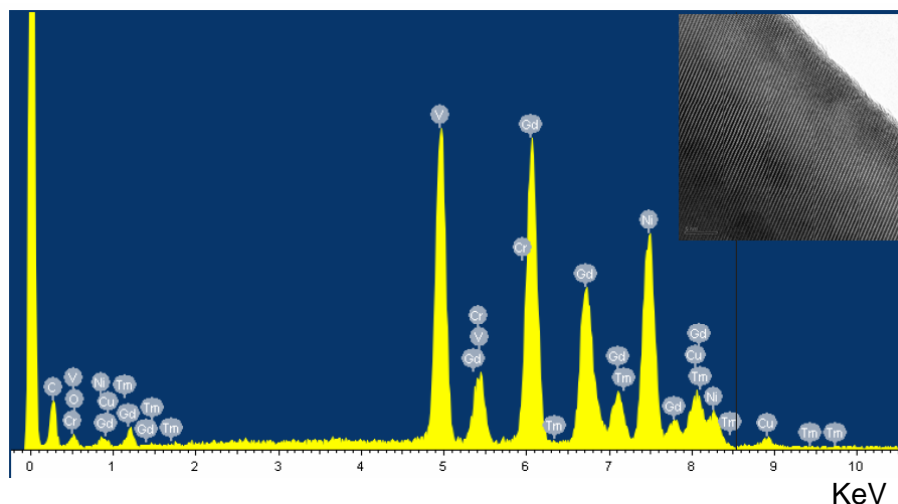


Figura 5.17. Espectro de energía de dispersión de rayos X de la muestra que aparece en la Figura 5.17, con la proporción Gd, V y Tm en concordancia con la composición nominal de la nanocinta. El resto de picos que aparecen se originan por la red utilizada para realizar el análisis

Las imágenes en las Figuras 5.16a y 5.16b recuerdan a las correspondientes de la fase ortorrómbica precursora V_2O_5 (nº de ficha 89-0612 del JCPDS-ICCD), con morfología tipo cinta, véanse las imágenes de TEM, HRTEM y de difracción de electrones en las Figuras 5.18a-c.

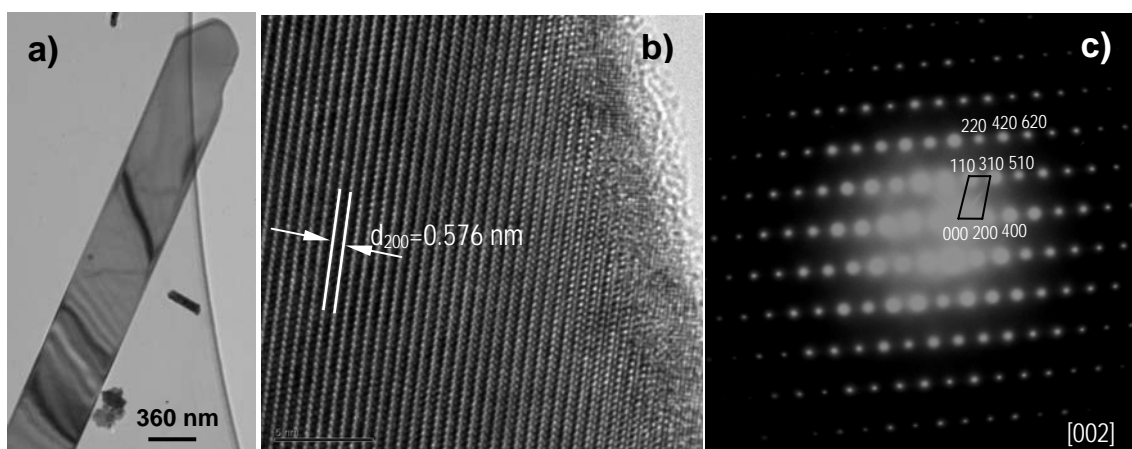


Figura 5.18. Microfotografías de una nanocinta de V_2O_5 con estructura ortorrómbica: a) Imagen de TEM. b) Imagen de HRTEM. c) Difracción de electrones SAED a lo largo del eje [002].

Aunque las morfologías de tipo nanocinta de Tm:GdVO₄ y de V₂O₅ presentan similitudes, la diferencia radicaría en la evolución de la primera hacia una distribución estructural con poliedros VO₄³⁻ en lugar de la que se ha descrito con pirámides VO₅. Así pues, aunque la estructura tetragonal de Tm:GdVO₄ no es en realidad una estructura de tipo laminar, su precursor hidrotermal relacionado con V₂O₅ induce un hábito de crecimiento cristalino pseudo-laminar en las muestras preparadas por esta vía. Entre las vistas de la estructura cristalina del zircón en la Figura 3.1a-d, la última subraya este aspecto.

5.3.2 Morfologías asociadas al precursor molecular aniónico [VO(OH)₄(H₂O)]⁻

La formación de la morfología de tipo laminar que se observó en las Figuras 5.7b y 5.7c puede originarse a partir de la condensación de la especie aniónica [VO(OH)₄(H₂O)]⁻, que resulta de la deprotonación del precursor neutro [VO(OH)₃(H₂O)₂]⁰ al aumentar ligeramente el pH (cf. Figura 3.4). Las principales reacciones de oxolación a lo largo de las direcciones de los cuatro enlaces V-OH son ahora cinéticamente igual de probables, lo que conduce a estructuras laminares. Bajo las condiciones de la reacción hidrotermal las estructuras laminares individualizadas pueden experimentar procesos de enrollado que conduce a la aparición de formas tubulares. La evidencia de este proceso en la formación de los NTs de Tm:GdVO₄, Figuras 5.7e y 5.7f, y Figuras 5.9a-e, se pone de manifiesto por la coexistencia en el material hidrotermal de morfologías parcialmente enrolladas y NTs completos. El proceso se ilustra en la Figura 5.19, donde la estructura dibujada, BaV₇O₁₆·n(H₂O),¹⁹ se eligió como ejemplo de estructura laminar resultante de la condensación del precursor [VO(OH)₄(H₂O)]⁻

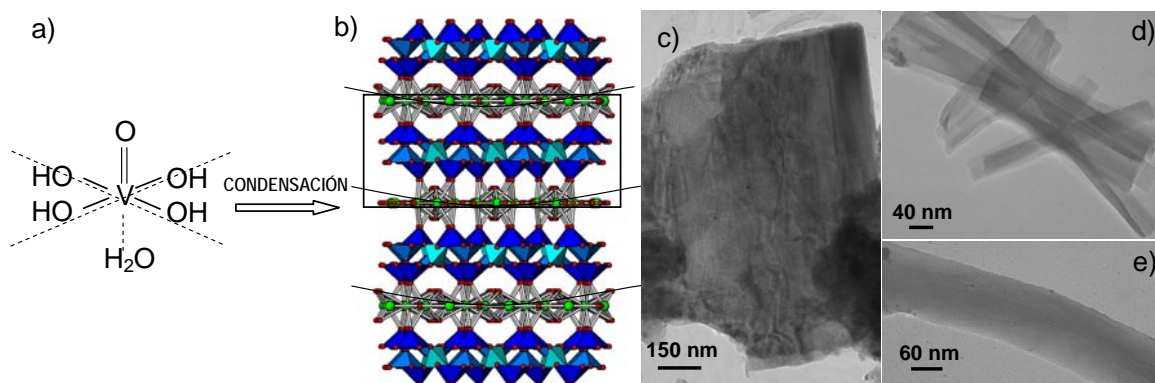


Figura 5.19. Ilustración del mecanismo que conduce a la formación de morfologías tubulares en Tm:GdVO₄ preparados por síntesis hidrotermal con pH 4-7: a) El precursor molecular aniónico [VO(OH)₄(H₂O)]⁻. b) Estructura laminar de BaV₇O₁₆·n(H₂O) [Ref 19] resultante de la condensación del precursor anterior, donde se han señalado las capas flexibles de composición V₇O₁₆. c) Micrografía de una nanohoja de Tm:GdVO₄. d) Formas parcialmente enrolladas. e) Nanotubos de Tm:GdVO₄.

El primer paso en el mecanismo que da cuenta de la conversión de precursores laminares en nanoestructuras de tipo tubular es la inserción de moléculas o especies catiónicas entre las capas, que relajan la interacción entre las capas y se comportan como agentes directores de la estructura, y posteriormente el tratamiento hidrotermal de los *composites* laminares genera los nanotubos. En la literatura se han descrito un buen número de preparaciones hidrotermales de NTs multicapa de óxidos de vanadio VO_x utilizando alquil aminas/diaminas²⁰ y fenilaminas,²¹ cuyas longitudes de cadena determinan tanto la distancia entre las capas de los NTs como su diámetro. Así pues, siguiendo principios estructurales similares a aquellos que relacionan las capas flexibles V₇O₁₆ en BaV₇O₁₆·n(H₂O) con la generación de NTs de VO_x,¹⁹ podría suponerse que el compuesto precursor laminar anaranjado-amarillo de Vanadio a pH 4-7 tiene los cationes Gd³⁺/Tm³⁺ insertados o embebidos entre las láminas de alguna forma que sería reminiscente de la estructura tetragonal tipo zircón final. La disociación ácida de los grupos OH⁻ adsorbidos en la superficie, $-V-OH + H_2O \rightarrow -V-O^- + H_3O^+$, producirá un gran número de valencias libres sobre la superficie de la capa, y la atracción de los cationes Gd³⁺/Tm³⁺ satisfará esos enlaces, desestabilizando las formas laminares. De esa forma, y en ausencia de cualquier clase de aminas, la curvatura de las láminas “*composites*” previa al enrollado que induce el tratamiento hidrotermal estará relacionada con una inserción/intercalación de Gd³⁺/Tm³⁺ en la propia estructura laminar del precursor de Vanadio que favorezca tal curvatura. En las paredes tubulares de Tm:GdVO₄ sólo estarán presentes las unidades tetraédricas [V⁵⁺O₄], lo que representa otra diferencia con respecto a los NTs de VO_x, en cuya estructura están presentes simultáneamente pirámides [V⁵⁺O₅] y tetraedros [V⁵⁺O₄], con distribuciones específicas.^{19, 20, 22, 23} La reducción de V⁵⁺ a V⁴⁺, que tiene mayor tamaño, no parece ser uno de los factores contribuyentes, o al menos desencadenantes, en el proceso de enrollado de las nanohojas de Gd_{1-x}Tm_xVO₄, tal como se deriva del hecho de que los vanadatos preparados a pH 4-7 donde aparece la morfología tubular presentan colores entre el anaranjado y el amarillo pálido. De hecho sólo el material sometido a un prolongado tratamiento con ultrasonidos después de la síntesis hidrotermal, cuyas imágenes se mostraron en las Figuras 5.7h y 5.7g, presentó el color verdoso característico de la presencia de una cierta proporción de V⁴⁺, véase la Figura 5.2b.

5.3.3 Morfologías asociadas a los precursores moleculares aniónicos $[\text{H}_n\text{VO}_4]^{(3-n)-}$

Para pH superior a 7 la dispersión de los reactivos anterior al tratamiento hidrotermal contiene especies precursoras $[\text{H}_n\text{VO}_4]^{(3-n)-}$, especies que muestran una pérdida de protones progresiva con el aumento del pH. Los precursores moleculares de V^{5+} presentes en el rango de pH de 8 a 10 son $[\text{HVO}_4]^{2-}$ y el ortovanadato $[\text{V}^{5+}\text{O}_4]^{3-}$, ya sin protones. Sólo es posible una oxolación muy limitada con $[\text{HVO}_4]^{2-}$, que producirá estructuras tipo cinta constituidas por tetraedros de $[\text{VO}_4]^{3-}$, de forma similar a las descritas para estructuras de V_2O_5 de tipo cinta, en aquel caso con cadenas de pirámides VO_5 . Los nanohusos que se observan en las Figuras 5.12a y 5.12b tendrían su origen en la oxolación de $[\text{HVO}_4]^{2-}$. En el extremo superior del anterior rango de pH la especie monomérica $[\text{VO}_4]^{3-}$ será predominante, y ya que la ausencia de grupos V-OH impide la condensación y formación de enlaces V-O-V, no se producirán estructuras laminares ni tipo cinta, y por tanto el tratamiento hidrotermal producirá predominantemente nanocristales 3D de $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$, como los de la Figura 5.12f. La mezcla de morfologías tipo nanohuso y de tipo grano redondeado en la muestra que se preparó envejeciendo la dispersión sol-gel 3 días antes de la reacción hidrotermal con $t = 2$ días, sería debida a la coexistencia de $[\text{HVO}_4]^{2-}$ y $[\text{VO}_4]^{3-}$ como precursores.

Tabla 5.3. Morfologías y tamaños observados para $\text{Gd}_{1-x}\text{Tm}_x\text{VO}_4$ preparados por vía hidrotermal

pH	Morfología, tamaño	
	Hidrotermal	Hidrotermal + Recocido 600 °C
$4 \leq \text{pH} \leq 7$	NPs poliédricas, ~20-35 nm ~100-200 nm	NPs poliédricas más redondeadas y porosas ~100-200 nm
	Láminas Placas Nanotubos flexibles, ~60-120 nm ϕ	Nanobarras porosas Nanocintas individuales/apiladas Nanotubos rígidos
~ 7	NPs de sección cuadrada/rectangular, ~20-35 nm	NPs de sección cuadrada/rectangular porosas, ~25-35 nm Partículas octaédricas, 1-8 μm
$8 \leq \text{pH} \leq 10$	Nanohusos porosos, ~10 nm ϕ , ~70-100 nm L ~40 nm ϕ , ~250 nm L (NITs: más redondeados, CLRs: más alargados)	Nanogranos, 20-40 nm ϕ

El esquema general de mecanismos que se ha desarrollado para la formación de micro- y nanomorfologías de vanadatos $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$ preparados por vía hidrotermal se ha resumido en la Figura 5.20. Puede concluirse que, para cada conjunto de condiciones

de síntesis, el análisis anterior ha subrayado la relevancia de los dos siguientes aspectos:

- i) El papel crítico que tiene la estructura VO_x generada frente a la influencia secundaria de las unidades Gd(Tm)O₈ en la morfología final del vanadato Tm:GdVO₄ preparad, y
- ii) la capacidad adaptativa de esas estructuras VO_x para transformarse en la estructura tetragonal tipo zircón en el transcurso de la síntesis hidrotermal.

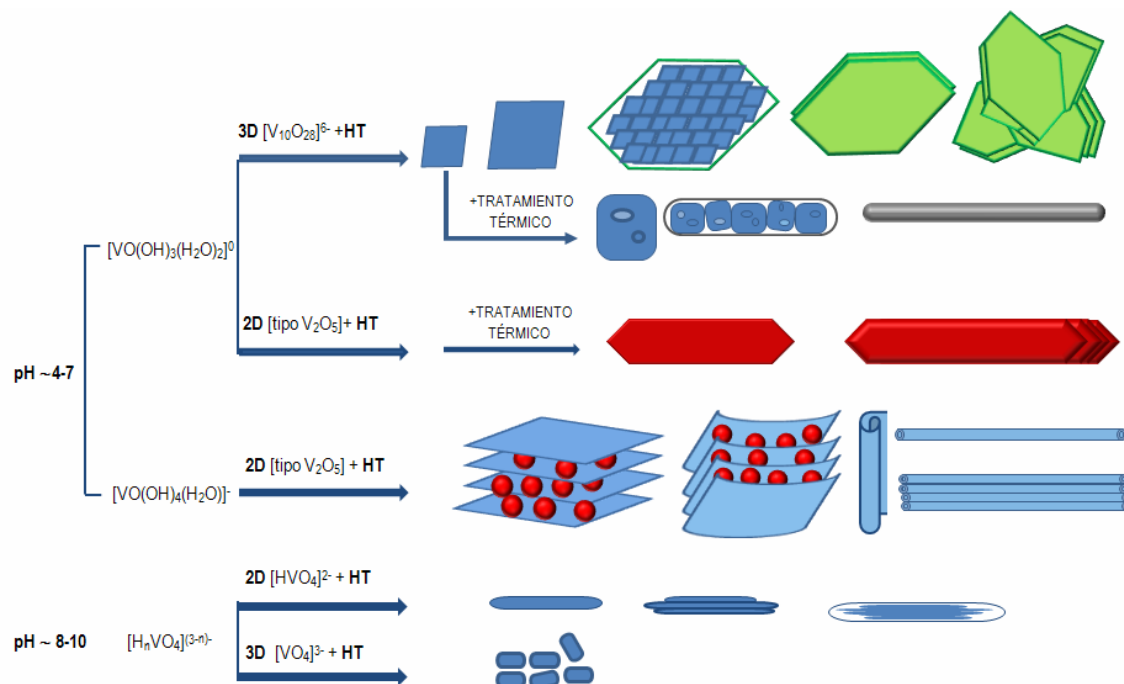


Figura 5.20. Esquema general propuesto de los mecanismos de formación de las micro- y nanoestructuras de Tm:GdVO₄ preparados por vía hidrotermal y tras el recocido a 600 °C, dependiendo del pH del medio de reacción.

5.4 Modificación de la superficie de nanopartículas cristalinas de Ln,Yb:GdVO₄. Recubrimiento con SiO₂ y caracterización

Los resultados de las secciones precedentes indican que la reacción hidrotermal a una temperatura relativamente baja de dispersiones de reactivos apropiados constituye un método muy conveniente y efectivo en la preparación de la fase tetragonal pura de vanadatos GdVO₄ dopados con lantánidos trivalentes, y que aún sin utilizar surfactantes ni agentes directores externos de la forma del material, será posible ejercer un cierto control sobre el tamaño y la forma de las partículas mediante el ajuste de las condiciones de la síntesis, fundamentalmente el pH. Sin embargo, este tipo de síntesis conlleva (como veremos en el Capítulo 6) una limitación en la eficiencia de la emisión óptica del Ln³⁺, que estaría asociada a la elevada superficie de la nanopartícula (NP),

con una gran concentración de defectos, impurezas y fonones de alta energía procedentes del H₂O utilizada como solvente,^{24,25,26} que contribuyen a que se produzcan importantes pérdidas no radiativas.

Ya que independientemente de la aplicación que se tenga prevista el requerimiento crítico en los materiales preparados es que proporcionen emisiones ópticas intensas, será necesario minimizar el efecto de la extinción de la luminiscencia en la superficie de las NPs. Con ese fin, la estrategia seguida ha combinado el recocido a 600 °C durante 5 h de las muestras procedentes de la síntesis hidrotermal, con la encapsulación de las NPs que las constituyen con una capa ópticamente inerte de espesor controlado (preparación que se describió en la sección 4.1.1.b), y con un segundo recocido a 600 °C. Las ventajas que proporciona el recubrimiento con SiO₂, tanto en el caso de NPs que vayan a utilizarse en el ámbito de las aplicaciones biomédicas como para aquellas enfocadas a la fabricación de dispositivos luminosos (señaladas en las secciones 2.3 y 3.5), así como la facilidad de las reacciones químicas implicadas (sección 4.1.1.b), y su bajo coste en relación al posible recubrimiento con una capa de un material cristalino ópticamente inerte, hacen de SiO₂ la elección más adecuada.

El Esquema 5.1 resume las composiciones de los vanadatos Ln,Yb:GdVO₄, las condiciones de preparación hidrotermal y los tipos de muestras resultantes de los procesos utilizados para modificar y recubrir la superficie de los nanocristales preparados (véase la definición de las muestras 0 a 5 en la sección 4.1.1.b). La caracterización de la fase cristalina, el tamaño de partícula, la energía de los fonones adsorbidos en la superficie y la morfología de las NPs, tanto sin recubrir como recubiertas con una capa de SiO₂ (por brevedad @SiO₂), se hizo de forma análoga a como ya se ha descrito para Tm:GdVO₄.

5.4.1 Fase cristalina y tamaño de partícula en Ln,Yb:GdVO₄

Los diagramas de DRX de los vanadatos nanocristalinos Ln,Yb:GdVO₄ preparados utilizando los correspondientes NIT como reactivos, ajustando el pH del medio a 7, y tratamiento hidrotermal de $t = 24$ h (cf. sección 4.1.1.b), mostraron en todos los casos exclusivamente la fase tetragonal tipo zircón. El tamaño medio de dominio cristalino calculado según la ecuación de Scherrer a partir de las FWHM de los picos de Bragg es de ~25 nm, véase la Figura 5.21a para la composición Gd_{0.84}Yb_{0.15}Tm_{0.01}VO₄. Las muestras recocidas a 600 °C presentan la misma fase cristalina, pero del estrechamiento

observado de las reflexiones se deduce que el tamaño de dominio cristalino se ha incrementado a ~ 35 nm, Figura 5.21b.

Esquema 5.1. Preparación de nanopartículas (NPs) cristalinas de vanadatos Ln,Yb:GdVO₄, Ln= Tm, Ho, Er: Composiciones, condiciones de la síntesis hidrotermal, y tipos de muestras resultantes de los procesos de modificación y encapsulación de las NPs.

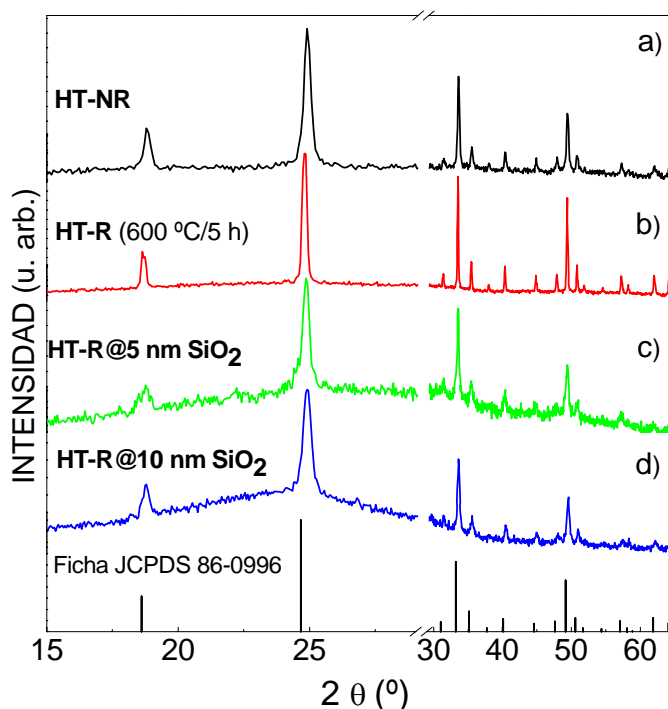
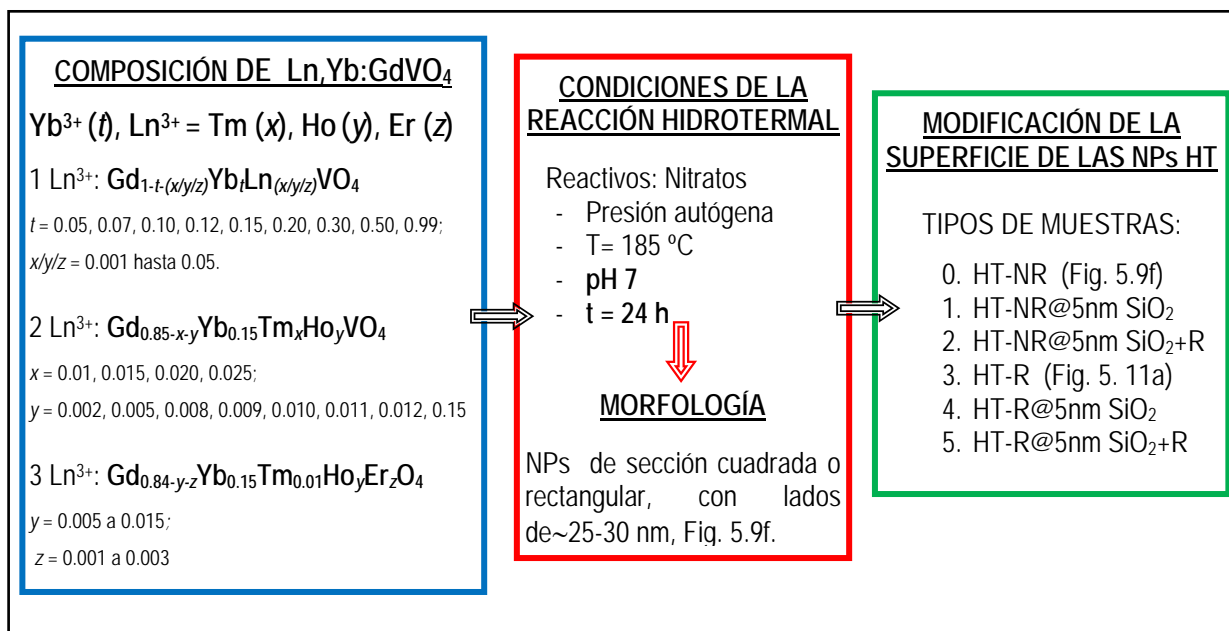


Figura 5.21. Diagramas de difracción de rayos X de Gd_{0.84}Yb_{0.15}Tm_{0.01}VO₄: a) Muestra preparada por síntesis hidrotermal (HT) a 185 °C durante 24 h utilizando nitratos como reactivos y pH 7. b) Muestra HT con recocido posterior a 600 °C durante 5h. c) Muestra recocida a 600 °C con recubrimiento de SiO₂ (~5 nm de espesor). d) Muestra recocida a 600 °C con recubrimiento de SiO₂ (~ 10 nm de espesor). En la parte inferior se ha incluido el patrón de difracción de rayos X de GdVO₄ tetragonal *I4₁/amd*, ficha nº 86-0996 del JCPDS-ICDD.

No se detectaron reflexiones de Bragg adicionales en las muestras tratadas con TEOS en la reacción de silanización para producir el recubrimiento de las NPs (cf. sección 4.1.1.b), aunque la convexidad del fondo de los diagramas de DRX refleja la presencia de SiO_2 amorfo, que se acentúa en las muestras en las que el espesor de la capa de SiO_2 es mayor, compárense las Figuras 5.21b, 5.21c y 5.21d. Además, el ensanchamiento de los picos indica tamaños medios de dominio cristalino más pequeños que para las muestras recocidas, concretamente tamaños de ~ 25 nm y ~ 20 nm, para las muestras en la Figuras 5.21c y 5.21d, respectivamente.

Las Figuras 5.22a-c muestran los resultados de las medidas de distribución de tamaños de partícula D_{DLS} de las muestras Tm,Yb:GdVO_4 cuyos patrones DRX aparecen en las Figuras 5.21b-d.

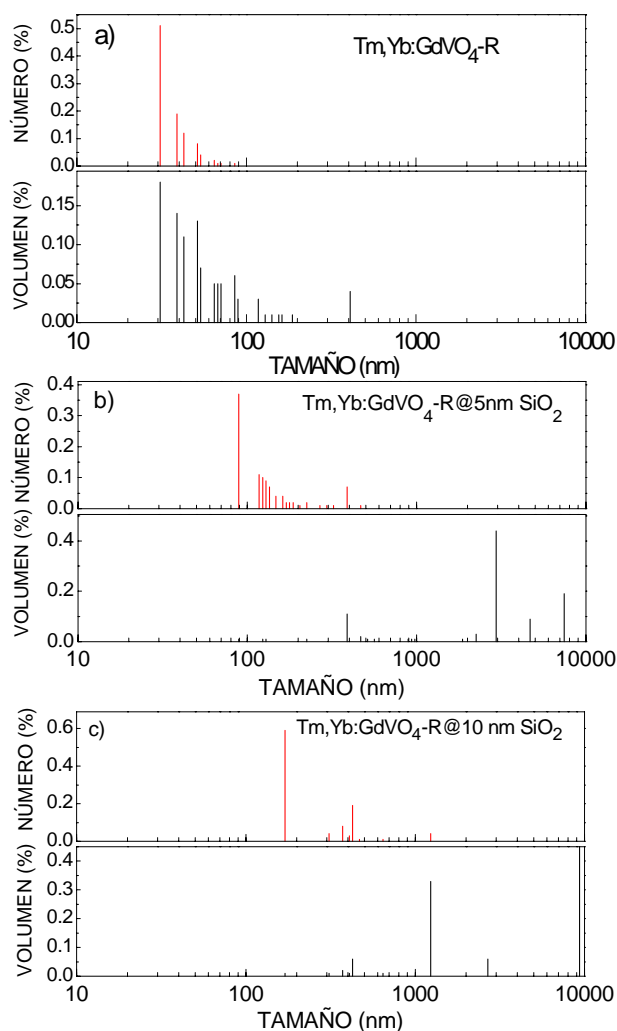


Figura 5.22. Distribución por número y volumen del tamaño hidrodinámico D_{DLS} de las partículas en Tm,Yb:GdVO_4 preparado por síntesis hidrotermal a 185°C : a) $\text{pH}=7$, $t=24$ h y recocida a 600°C durante 5 h. b) Muestra anterior recubierta por una capa de SiO_2 de 5 nm de espesor. c) Muestra en a) recubierta por una capa de SiO_2 de 10 nm de espesor.

El histograma DLS de la Figura 5.22a indica que la muestra recocida, HT-R, tiene una distribución de tamaño de partículas relativamente estrecha, con ~ 80 % de las NPs con tamaños D_{DLS} en el rango de ~30-45 nm, en concordancia con el tamaño medio de dominio cristalino calculado a partir de los datos de DRX, siendo la diferencia fundamentalmente debida al efecto del espesor de la doble capa alrededor de las NPs en la medida del tamaño hidrodinámico D_{DLS} . Para la muestra recocida y con las NPs recubiertas con una capa de 5 nm de SiO₂, HT-R@5 nm SiO₂, los histogramas DLS indican que ~ 65 % tienen tamaños D_{DLS} entre 90 y 135 nm, pero con el ~75 % del volumen total constituido por partículas de 2.5 a 7.5 μ m, Figura 5.22b. En el caso de la muestra recubierta con una capa de 10 nm de SiO₂, HT-R@10 nmSiO₂, más del 90 % de las partículas tienen tamaños D_{DLS} en el rango de 170-470 nm, que representan sólo el 10 % del volumen total, ya que unas pocas partículas de tamaños entre 1 y 9 μ m constituyen el 90 % restante, véanse las Figura 5.22c.

De las medidas DLS puede deducirse que las nanopartículas de las muestras recubiertas con SiO₂ presentan una cierta agregación de dominios cristalinos, con el tamaño medio estimado por DRX que antes se indicó, siendo esta agregación más importante en aquella muestra con mayor cantidad de SiO₂ amorfo.

5.4.2 Caracterización de las especies contaminantes en las nanopartículas Ln,Yb:GdVO₄

La Figura 5.23 muestra una comparación entre los espectros de absorción óptica infrarroja FT-IR de muestras HT-NR, HT-R e HT-R@5 nm SiO₂ de composición Gd_{0.84}Yb_{0.15}Tm_{0.01}VO₄. En los tres casos aparecen picos a 450 cm⁻¹ y 820 cm⁻¹, que corresponden a los modos de vibración de tensión Gd(Tm)-O y ν_3 VO₄³⁻, respectivamente. Las bandas que aparecen centradas en 1630 cm⁻¹ y en 3450 cm⁻¹ corresponden a los modos de flexión de HOH y tensión de los grupos OH⁻, del agua de red, respectivamente.⁶ Estos dos últimos picos, así como el correspondiente al modo de tensión de NO₃⁻ adsorbido en la superficie, prácticamente desaparecen en las muestras tratadas a 600 °C. En el caso de la muestra con recubrimiento de SiO₂ los picos pequeños que aparecen en la región de 500-700 cm⁻¹, y los más intensos en 900-1100 cm⁻¹ se asignan a las vibraciones de flexión de O-Si-O y de tensión Si-O del SiO₂,⁶ respectivamente, que dan cuenta de la formación de la entidad Tm,Yb:GdVO₄@SiO₂. También aparecen las bandas del agua en 1630 cm⁻¹ y en 3450 cm⁻¹.

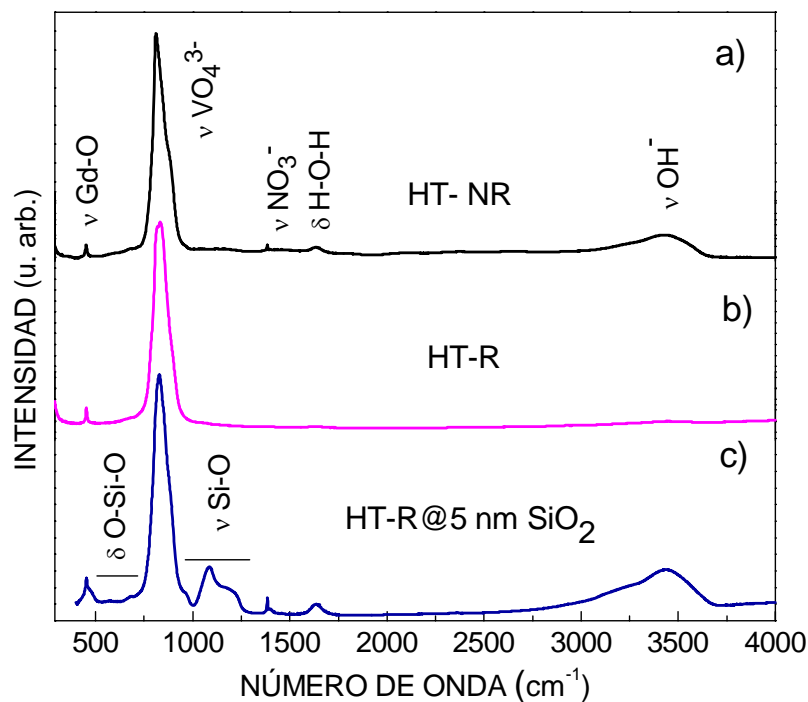


Figura 5.23. Comparación de los espectros FT-IR a temperatura ambiente de muestras nanocristalinas de $\text{Gd}_{0.84}\text{Yb}_{0.15}\text{Tm}_{0.01}\text{VO}_4$: a) Muestra hidrotermal $T=185^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$ y $t=24$ h, sin recocido posterior. b) La muestra anterior recocida a 600°C durante 5 h. c) La muestra en b) con recubrimiento de 5 nm de SiO_2 .

5.4.3 Morfología de las nanopartículas Ln,Yb:GdVO_4 con recubrimiento de SiO_2

La Figura 5.24a muestra una micrografía de TEM característica de las muestras HT-R Ln,Yb:GdVO_4 . En general, las NPs tienen sección cuadrada o rectangular, y tamaños de los lados de $\sim 25\text{-}35$ nm. Las Figuras 5.24b y 5.25a son imágenes de TEM de NPs $\text{Tm,Yb:GdVO}_4@5$ nm SiO_2 . Pueden observarse zonas más oscuras, correspondientes al nanocristal, y zonas más claras alrededor de las anteriores, que corresponden al recubrimiento con la capa del SiO_2 amorfo. Las imágenes de alta resolución HRTEM de este tipo de muestras, Figuras 5.25b y 5.25c, permiten apreciar tanto la alta cristalinidad de las NPs encapsuladas, que esencialmente retienen la forma y el tamaño, como el espesor uniforme de ~ 5 nm de la capa de SiO_2 que las envuelve. La Figura 5.24c muestra el mayor grosor de la capa de SiO_2 , aproximadamente el doble, 10 nm, cuando en la reacción de silanización se doblan las concentraciones utilizadas de TEOS y de NH_4OH con respecto al experimento anterior (cf. sección 4.1.1.b). Además, los núcleos cristalinos de Tm,Yb:GdVO_4 son más esféricos y con tamaño más pequeño, en concordancia con los datos correspondientes de DRX, y aparecen como agregados embebidos en SiO_2 amorfo.

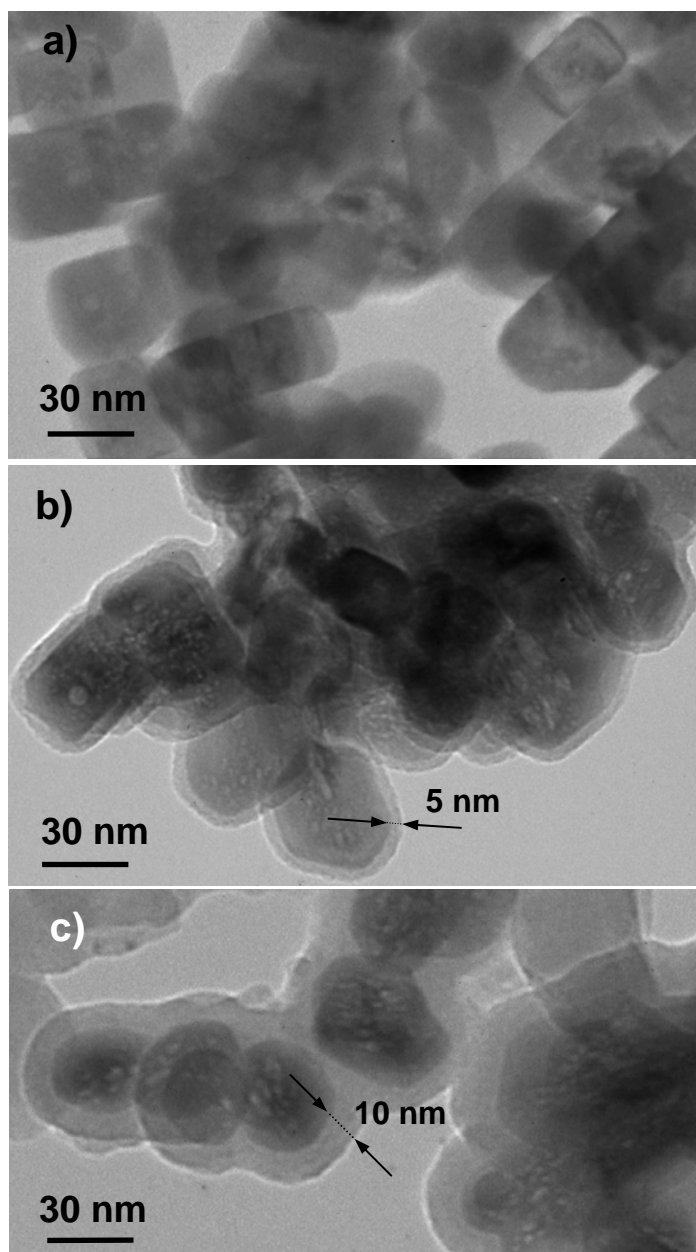


Figura 5.24. Imágenes de TEM de muestras nanocristalinas de Tm,Yb:GdVO_4 : a) Nanopartículas con secciones cuadradas y rectangulares de la muestra hidrotermal ($185\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 24\text{ h}$, y $\text{pH } 7$). b) Nanopartículas hidrotermales recocidas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h y recubiertas por una capa de 5 nm de SiO_2 . c) Nanopartículas hidrotermales recocidas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h y recubiertas por una capa de 10 nm de SiO_2 .

La reducción que se observa en el tamaño del núcleo nanocristalino de Tm,Yb:GdVO_4 de las muestras HT-R@SiO_2 , en especial con el recubrimiento de SiO_2 de 10 nm , puede explicarse como derivada del ataque superficial que supone el medio alcalino que debe emplearse para producir una cantidad suficiente de grupos hidroxilo OH^- en equilibrio en la superficie de la NP, para producir interacción eficiente con los grupos silanol hidrolizados Si-OH (cf. sección 3.5). Además, como ya se indicó, tanto el efecto del recocido como el del medio altamente alcalino suponen la aparición de

morfologías más redondeadas. Por otro lado, cuando la superficie de la NP es más rica en grupos hidroxilo OH^- al incrementarse la cantidad de NH_4OH utilizado, se favorece la adsorción de un mayor número de grupos Si-OH en la superficie de la NP, y la condensación que tiene lugar durante el secado dará lugar a recubrimientos de mayor espesor.

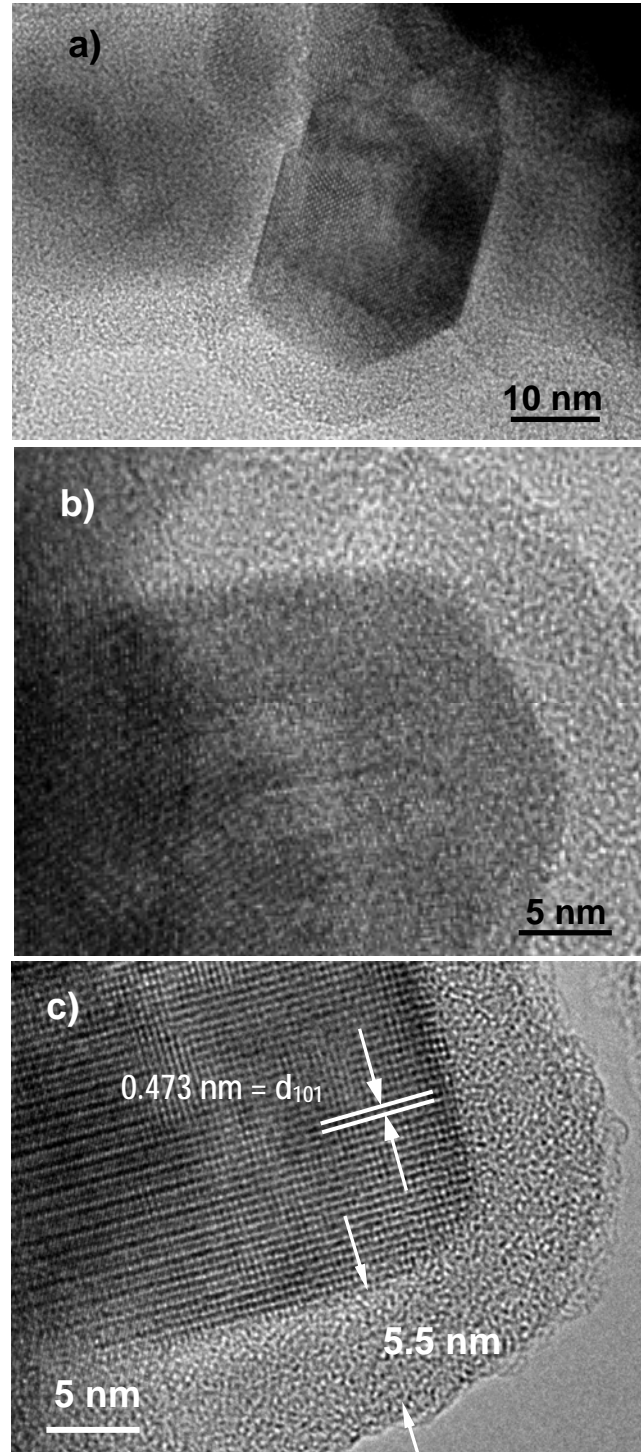


Figura 5.25. Imágenes de HRTEM de nanocristales Tm,Yb:GdVO_4 : a) Preparados por síntesis hidrotermal ($T = 185^\circ\text{C}$, $t = 24\text{ h}$ y $\text{pH } 7$), sin recocido posterior. b) y c) Recocidos a 600°C durante 5 h y recubiertos por una capa de 5 nm de SiO_2 .

5.5 Caracterización de láminas delgadas

5.5.1 Caracterización de los vanadatos Er, Yb:GdVO₄ preparados por co-precipitación

Para la preparación de las láminas delgadas descritas en este trabajo se partió de dispersiones de NPs previamente sintetizadas. Además de las preparadas por síntesis hidrotermal, con procedimientos y características que se han detallado, también se utilizaron NPs sintetizadas por el método co-precipitación (cf. sección 4.1.2). En esta sección se describirán las características de estas últimas.

La Figura 5.26 muestra los diagrama de DRX de las muestras de composición nominal Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄ preparadas por co-precipitación, tanto sin recocido posterior, como las resultantes de tratamientos a 400 °C, 600 °C u 800 °C, durante 10 h en cada caso.

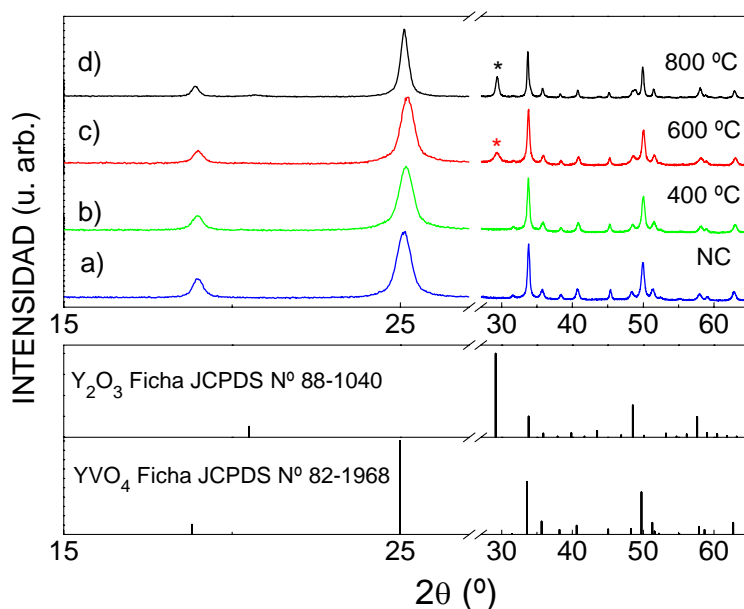


Figura 5.26. Diagramas de difracción de rayos X de Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄ preparado por co-precipitación: a) Sin recocido. Con recocidos durante 10 h, a temperaturas de: b) 400 °C. c) 600 °C. d) 800 °C. En la parte inferior se ha incluido el esquema de las reflexiones de Bragg de la fase tetragonal *I4₁/amd* tipo zircón de YVO₄, y de la fase cúbica *Ia-3* de Y₂O₃. Los asteriscos en c) y d) corresponden a la reflexión más intensa de Y₂O₃ en la muestra preparada.

Tanto la muestra obtenida directamente del proceso de co-precipitación como la muestra recocida a 400 °C presentan exclusivamente la fase zircón de YVO₄. Cuando la temperatura del recocido es ≥ 600 °C aparece un pico a $2\theta \approx 29.2^\circ$ correspondiente a la fase de cúbica de Y₂O₃. Se observa una disminución progresiva en la FWHM de las reflexiones de Bragg a medida que aumenta la temperatura del recocido, lo que significa que el tamaño medio calculado de dominio cristalino aumenta con la temperatura, véanse los resultados en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Tamaño medio de dominio cristalino calculado con la ecuación de Scherrer para $\text{Y}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ preparado por co-precipitación según la temperatura del recocido posterior

TEMPERATURA (°C)	D_{DRX} (nm)
Sin recocido	17
400	18
600	18
800	34

La Figura 5.27 muestra una imagen SEM característica de las partículas de $\text{Y}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ preparadas por co-precipitación y tratadas a 800 °C durante 10 h. Las NPs individuales redondeadas se sinterizan formando entidades de mayor tamaño. Para conseguir una adecuada uniformidad en la lámina delgada se procedió a moler este polvo cristalino en un molino de bolas (cf. sección 4.1.3).

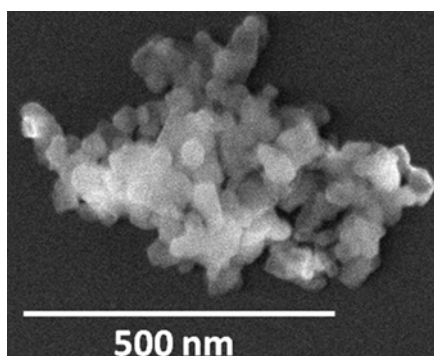


Figura 5.27. Imagen de SEM de $\text{Y}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ preparado por co-precipitación y posteriormente recocido a 800 °C durante 10 h.

La Figura 5.28 muestra la distribución del tamaño de partícula D_{DLS} de $\text{Y}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ tras el recocido a 800 °C, la molienda a 450 rpm durante 1 h, y un periodo de 10 min en el baño de ultrasonidos. El histograma indica que la molienda permite reducir el tamaño D_{DLS} desde los ~500 nm hasta tamaños fundamentalmente inferiores a 200 nm, lo que facilitará el depósito por *spray* de las láminas.

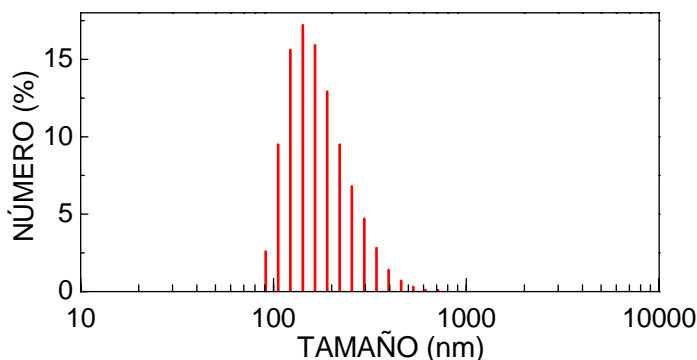


Figura 5.28. Distribución del tamaño hidrodinámico de partícula D_{DLS} en $\text{Y}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ preparado por co-precipitación, con recocido a 800 °C durante 10 h, y molienda a 450 rpm durante 1 h.

5.5.2 Caracterización de las láminas delgadas preparadas con partículas Er,Yb:REVO₄, RE= Y, Gd, obtenidas por co-precipitación

La Figura 5.29 muestra imágenes SEM de una lámina delgada de Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄ depositada por *spray*-pirólisis sobre un sustrato de cuarzo (cf. sección 4.1.3). En la superficie de la lámina se observan pequeñas burbujas, que contendrían una concentración menor del material, Figura 5.29a. El espesor característico de la capa depositada es ~ 6.6 μm, que se reduce en algunos puntos debido a la presencia de las burbujas, Figura 5.29b. La Figura 5.29c muestra la transparencia de la lámina delgada obtenida.

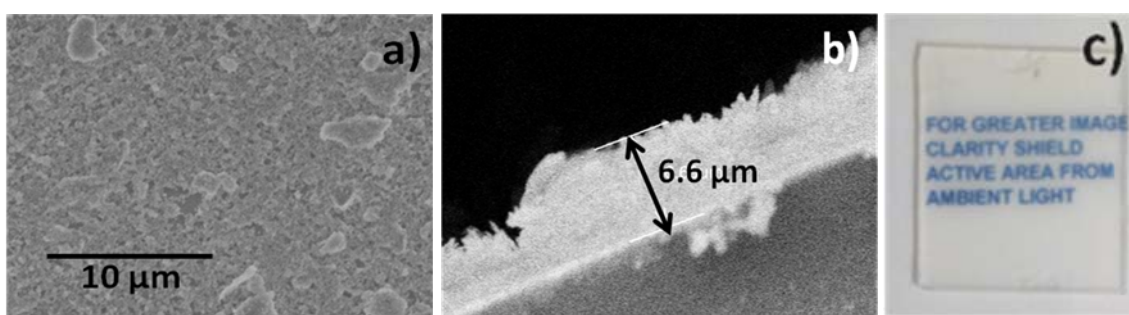


Figura 5.29. Imágenes SEM de una lámina delgada de Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄ preparada mediante depósito por *spray* sobre un sustrato de cuarzo: a) a) Vista cenital; b) Sección transversal. c) Imagen óptica de la lámina delgada

La Figura 5.30 presenta la comparación entre el espectro de transmisión óptica de la lámina de Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄ sin recocer en el rango $\lambda=300-800$ nm, y después de sucesivos tratamientos térmicos a 600 °C, 800 °C y 1000 °C. Se observa que la lámina sin recocer posee siempre mejor transparencia, aunque tras esos tratamientos se conserva una cierta transparencia (15-20 %) en la región en la que cabe esperar la emisión visible más intensa del Er³⁺ ($\lambda= 500-570$ nm) al excitar la lámina en el infrarrojo ($\lambda_{\text{EXC}}= 980$ nm).

Después de la optimización del proceso de elaboración de las láminas delgadas a partir del material preparado por co-precipitación, se preparó otra lámina con el mismo contenido nominal de Yb³⁺ y Er³⁺ dopando la matriz de GdVO₄, véase su espectro de transmisión óptica en la Figura 5.30. Puede observarse que la transparencia de la lámina delgada de Gd_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄ es similar a la de Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄ en el rango de $300 \text{ nm} < \lambda \leq 430 \text{ nm}$, e inferior para $\lambda > 430 \text{ nm}$.

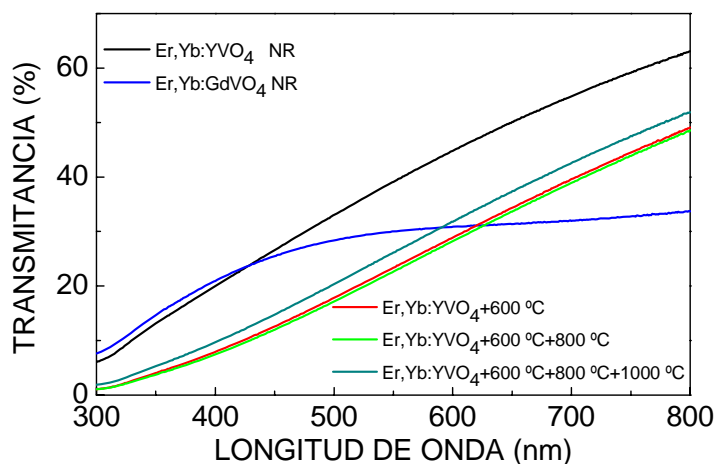


Figura 5.30. Transparencia de la lámina delgada de $\text{Y}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ elaborada por depósito mediante *spray* (NPs por co-precipitación) antes y después de ser sometida a diferentes tratamientos térmicos. Comparación con la transparencia de otra lámina de composición $\text{Gd}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ no recocida.

5.5.3 Caracterización de las láminas delgadas preparadas con partículas Er,Yb:GdVO_4 obtenidas por síntesis hidrotermal

Utilizando NPs de $\text{Gd}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ preparadas por síntesis hidrotermal (nitratos como reactivos de partida, $T = 185^\circ\text{C}$, $\text{pH } 7$ y $t = 24 \text{ h}$), y que posteriormente se recocieron a 800°C durante 10 h , se elaboraron láminas delgadas siguiendo el procedimiento de depósito por *spray*. El objetivo es la comparación de las características de las láminas según el tipo de síntesis empleado, co-precipitación o hidrotermal, en la preparación de las NPs correspondientes, cuyo procesado posterior es el mismo.

El diagrama de DRX de la muestra hidrotermal $\text{Gd}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ es análogo al que aparece en la Figura 5.1c.

La Figura 5.31 muestra el resultado de la medida del tamaño de partícula D_{DLS} de la muestra $\text{Gd}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ tras el recocido a 800°C durante 10 h y la molienda a 450 rpm durante 1 h . El resultado indica una distribución de tamaño D_{DLS} desde $\sim 160 \text{ nm}$ a 700 nm .

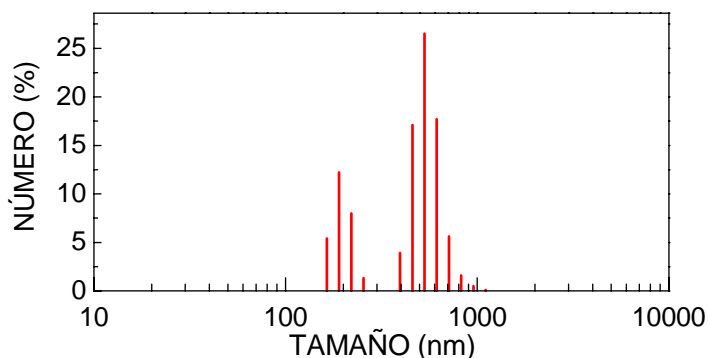


Figura 5.31. Distribución del tamaño hidrodinámico de partícula D_{DLS} en $\text{Gd}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ preparado por síntesis hidrotermal (nitratos como reactivos, $T = 185^\circ\text{C}$, $\text{pH } 7$, $t = 24 \text{ h}$), con recocido a 800°C durante 10 h y molienda a 450 rpm durante 1 h .

La Figura 5.32 muestra la comparación entre los espectros de transmisión en el rango $\lambda = 300 - 800$ nm de las láminas de Gd_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄ (NPs por síntesis hidrotermal) y Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄ (NPs por co-precipitación). Puede observarse que la transparencia de la lámina delgada de Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄ es ligeramente superior a la de Gd_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄.

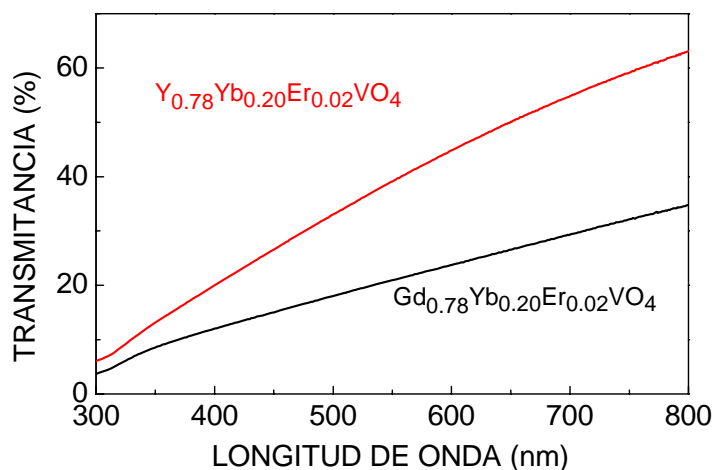


Figura 5.32. Comparación de la transparencia de las láminas delgadas de Gd_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄ (NPs preparadas por síntesis hidrotermal) y Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄ (NPs preparadas por co-precipitación), fabricadas por depósito mediante *spray*.

Referencias

- ¹ R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Cryst. A* **32** 751-767 (1976).
- ² T. Yao, Y. Oka, N. Yamamoto, "Layered structures of vanadium pentoxide gels" *Mater. Res. Bull.* **27** 669-675 (1992).
- ³ S. D. Huang, Y. Shan, "NH₄V₃O₈: a novel sinusoidal layered compound formed by the cation templating effect", *Chem. Comm.* **10** 1069-1070 (1998).
- ⁴ C. J. Szepesi, J. H. Adair "High yield hydrothermal synthesis of nano-scale Zirconia and YTZP", *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 4239-4246 (2011).
- ⁵ N. E. Antolino, G. Hayes, R. Kirkpatrick, C. Muhlstein, M. I. Frecker, E. M. Mockensturm, J. H. Adair, "Lost mold rapid infiltration forming of mesoscale ceramics: part 1, Fabrication", *J. Am. Ceram. Soc.* **92** S63-S69 (2009).
- ⁶ K. Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds", *Ed. John Wiley & Sons*, New York, (1997).
- ⁷ P. A. Tanner, L. Fu, B. M. Cheng, "Spectral band shift in the electronic spectra of rare earth Sesquioxide nanomaterials doped with Europium", *J. Phys. Chem. C* **113** 10773-10779 (2009).
- ⁸ F. E. Betegón, C. Zaldo, C. Cascales, "Hydrothermal Yb³⁺-doped NaGd(WO₄)₂ nano- and micrometer-sized crystals with preserved photoluminescence properties", *Chem. Mater.* **22** 2315-2324 (2010).
- ⁹ L. Qian, J. Zhu, Z. Chen, Y. Gui, Q. Gong, Y. Yuan, J. Zai, X. Qian, "Self-assembled heavy lanthanide orthovanadate architecture with controlled dimensionality and morphology" *Chem. Eur. J.* **15** 1233-1240 (2009).
- ¹⁰ R. K. Selvan, A. Gedanken, P. Anilkumar, G. Manikandan, C. Karunakaran, "Synthesis and characterization of rare earth orthovanadate (RVO₄, R = La, Ce, Nd, Sm, Eu and Gd) nanorods/nanocrystals/nanospindles by a facile sonochemical method and their catalytic properties", *J. Clust. Sci.* **20** 291-305 (2009).
- ¹¹ X. Wu, Y. Tao, L. Dong, J. Zhu, Z. Hu, "Preparation of single-crystalline NdVO₄ nanorods and their emissions in the ultraviolet and blue under ultraviolet excitation", *J. Phys. Chem. B* **109** 11544-11547 (2005).
- ¹² Z. Xu, C. Li, Z. Hou, C. Peng, J. Lin, "Morphological control and luminescence properties of lanthanide orthovanadate LnVO₄ (Ln = La to Lu) nano/microcrystals via hidrothermal process", *CrystEngComm.* **13** 474-482 (2011).
- ¹³ Y. Wang, W. Qin, J. Zhang, C. Cao, S. Lü, X. Ren, "Photoluminescence of colloidal YVO₄:Eu/SiO₂ core/shell nanocrystals", *Opt. Commun.* **282** 1148-1153 (2009).
- ¹⁴ J. Liu, Y. Li, "General synthesis of colloidal rare earth orthovanadate nanocrystals", *J. Mater. Chem.* **17** 1797-1803 (2007).

- ¹⁵ J. Livage, "Hydrothermal synthesis of nanostructured Vanadium oxides", *Materials* **3** 4175-4195 (2010).
- ¹⁶ R. L. Penn, J. F. Banfield, "Imperfect Oriented Attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals" *Science* **281** 969-971 (1998).
- ¹⁷ B. E. Rivero, G. Rigotti, G. Punte, A. Navaza, "Structure of dierbium decavanadate 25-hydrate, Er₂V₁₀O₂₈·25H₂O" *Acta Crystallogr.* **C40** 715-718 (1984).
- ¹⁸ E. Dowty, *SHAPE for Windows*, Software for drawing crystal shapes, v.7.2.1, 2006.
- ¹⁹ M. Wörle, F. Krumeich, F. Bieri, H. J. Muhr, R. Nesper, "Flexible V₇O₁₆ layers as the common structural element of vanadium oxide nanotubes and a new crystalline vanadate", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **62** 2778-2784 (2002)
- ²⁰ F. Krumeich, H. J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, B. Schnyder, R. Nesper, "Morphology and topochemical reactions of novel Vanadium oxide nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.* **121** 8324-8328 (1999).
- ²¹ F. Sediri, F. Touati, N. Gharbi, "A one-step hydrothermal way for the synthesis of vanadium oxide nanotubes containing the phenylpropilamine as template obtained via non-alkoxide route" *Mater. Lett.* **61** 1946-1950 (2007).
- ²² V. Petkov, P. Y. Zavalij, S. Lutta, M. S. Whittingham, V. Parvanov, S. Shastri, "Structure beyond Bragg: study of V₂O₅ nanotubes", *Phys. Rev. B* **69** 085410-085416 (2004).
- ²³ F. Krumeich, H. J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, R. Nesper, "The cross-sectional structure of Vanadium oxide nanotubes studied by transmission electron microscopy and electron spectroscopic imaging", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** 2208-2016 (2000).
- ²⁴ F. Wang, J. Wang, X. Liu, "Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 7456-7460 (2010).
- ²⁵ A. Yin, Y. Zhang, L. Sun, C. Yan, "Colloidal synthesis and blue-based multicolor upconversion emissions of size and compositions controlled monodisperse hexagonal NaYF₄:Yb, Tm, nanocrystals" *Nanoscale* **2** 953-959 (2010).
- ²⁶ R. Kumar, M. Nik, T. Y. Ohulchanskyy, C. A. Flask, P. N. Prasad, "Combined optical and MR bioimaging using rare earth ion doped NaYF₄ nanocrystals" *Adv. Func. Mater.* **19** 853-859 (2009).

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

**Espectroscopia óptica, *upconversion* y
generación de luz blanca en nanocristales
Ln,Yb:REVO₄, RE³⁺= Gd, Y; Ln³⁺= Er, Ho, Tm**

En este Capítulo se presentan los resultados experimentales de la caracterización espectroscópica de los vanadatos nanocristalinos REVO₄ dopados con lantánidos trivalentes (Ln³⁺) cuya preparación (véase la sección 4.1) y caracterización morfológica (Capítulo 5) se han descrito anteriormente.

En la sección 6.1 se presentarán los resultados de los experimentos realizados para determinar las condiciones de preparación hidrotermal que resultan más favorables para preservar la eficiencia radiativa de los Ln³⁺ en los vanadatos nanocristalinos preparados. El estudio se ha realizado en Tm:GdVO₄, y se ha centrado en la transición ³H₄→³F₄ del Tm³⁺, ya que su emisión no presenta problemas de reabsorción. Posteriormente se dedica cierta atención a la desexcitación del multiplete ³F₄ debido a su importancia en la emisión láser del Tm en 2 μm.^{1,2}

La sección 6.2 presenta un estudio cuya finalidad es establecer tanto la composición de Ln,Yb:GdVO₄ nanocristalino preparado en las condiciones hidrotermales antes determinadas, esto es, la concentración de Yb³⁺ (sensibilizador de la *upconversion*) y las concentraciones relativas de los Ln³⁺ (activadores de la *upconversion*), como el procesado posterior, más adecuados en orden a que la emisión de *upconversion* tenga las características de la luz blanca. También se analiza la influencia de la densidad de potencia de la excitación infrarroja (λ~980 nm) utilizada sobre el color de la luz visible emitida por los nanocristales Ln,Yb:GdVO₄.

Finalmente, la sección 6.3 presenta los resultados de *upconversion* en las láminas delgadas preparadas mediante *spray* (sección 4.1.3) con nanopartículas preparadas tanto por síntesis hidrotermal como por co-precipitación (sección 4.1.2). El objetivo último de este estudio sería sentar las bases de la viabilidad de preparación de pantallas.

6.1 Espectroscopia de los compuestos Tm:GdVO₄

6.1.1 Medidas espectroscópicas a temperatura ambiente

En la sección 2.2 se describieron los procesos de *upconversion* del Tm³⁺ y sus niveles de energía. En particular, la Figura 2.7 muestra el mecanismo de bombeo y los diversos caminos de desexcitación que dan lugar bien a emisión láser o a *upconversion* en Tm³⁺. Conviene recordar esta Figura a lo largo de esta sección, ya que frecuentemente se hará referencia a los niveles de energía de Tm³⁺.

Las medidas espectroscópicas se han realizado en muestras de la serie de vanadatos con composiciones $\text{Gd}_{1-x}\text{Tm}_x\text{VO}_4$, $x = 0.002, 0.005, 0.01$ y 0.05 , que se sintetizaron por el método hidrotermal, utilizando nitratos de ambos Ln^{3+} como reactivos de partida, ya que en general producen tamaños de partícula menores, y pH 4, 7 y 10.

La Figura 6.1a presenta la evolución de la emisión del multiplete $^3\text{H}_4$ en muestras de composición $\text{Gd}_{0.99}\text{Tm}_{0.01}\text{VO}_4$ preparadas con diferente duración t de la síntesis hidrotermal, tras centrifugación y secado, en cada caso. Para t muy cortos el espectro presenta principalmente una banda que cubre la región 1300 a 1400 nm y cuyo máximo está en 1330 nm. Esta emisión no ha sido observada previamente en los monocristales del vanadato GdVO_4 dopados con Tm^{3+} ,^{3,4} ni en los isoestructurales YVO_4 ^{3,5} y LuVO_4 .³ La intensidad de esta banda disminuye con el aumento del tiempo de síntesis, y simultáneamente crece la emisión característica del Tm^{3+} en GdVO_4 , consistente en varias bandas solapadas que cubren la región 1400-1550 nm. No obstante la banda en 1330 nm no desaparece completamente en ninguna de estas muestras. Como en los estadios iniciales de la síntesis hidrotermal existe evidencia de la presencia de fases de pentóxido de vanadio, más o menos hidratadas, de composición general $\text{VO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, entre las que destacan las nanocintas V_2O_5 (véase la Figura 5.18), parece probable que esa emisión ajena a Tm^{3+} en GdVO_4 corresponda a iones de Tm^{3+} incorporados en dichas fases. En definitiva, tras la excitación a $\lambda_{\text{EXC}} = 799.4$ nm el máximo de la emisión de la transición $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ocurre a $\lambda_{\text{EMI}} = 1330$ nm cuando la fase del vanadato aún no está completamente formada o coexiste en algún grado con compuestos preliminares $\text{VO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. En la sección 5.1.1 se describe el origen de las fases $\text{VO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que aparecen junto a la fase GdVO_4 en reacciones hidrotermales breves.

Con el fin eliminar estas fases precursoras residuales y de incentivar la cristalinidad de la fase zircón del GdVO_4 , las muestras se sometieron a un recocido a 600 °C durante 5 h. La Figura 6.1b muestra el espectro de emisión del multiplete $^3\text{H}_4$ de Tm^{3+} en las muestras recocidas. Puede comprobarse que éste contiene ya únicamente bandas en la región 1380-1550 nm, lo cual es consistente con la presencia de Tm^{3+} en posiciones de red del GdVO_4 .^{3,4} De esta manera se comprueba la eficacia del tratamiento térmico a 600 °C en la eliminación de fases no deseadas. En lo sucesivo y excepto mención en contrario, las muestras analizadas ópticamente estarán sometidas al citado recocido.

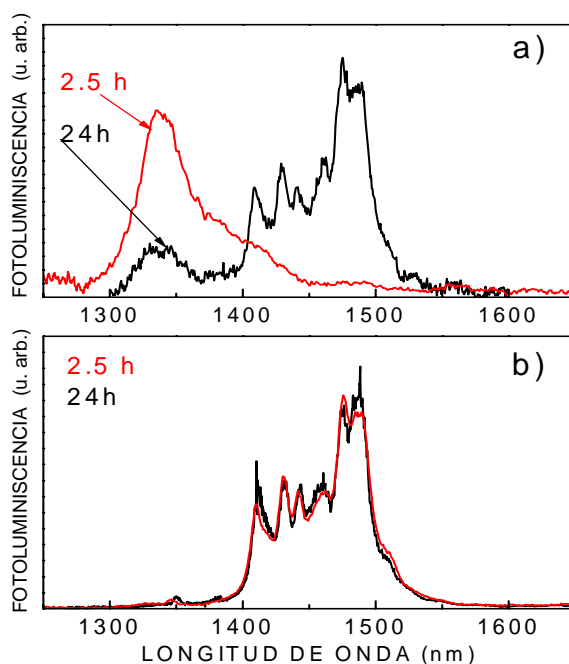


Figura 6.1. Espectros de emisión a 300 K del multiplete 3H_4 de Tm^{3+} para diferentes tiempos de síntesis hidrotermal de $Gd_{0.99}Tm_{0.01}VO_4$. Excitación con el sistema MOPO en $\lambda_{EXC} = 799.4$ nm. a) Muestras centrifugadas y secadas a 120 °C. b) Muestras adicionalmente recocidas a 600 °C durante 5 h.

Para facilitar la comprensión de los resultados obtenidos, la Figura 6.2 muestra tanto el espectro de excitación del multiplete 3H_4 como la fotoluminiscencia infrarroja de las transiciones $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ ($\lambda_{EMI} = 1380-1550$ nm) y $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ($\lambda_{EMI} = 1650-2000$ nm) del Tm^{3+} , de muestras recocidas a 600 °C.

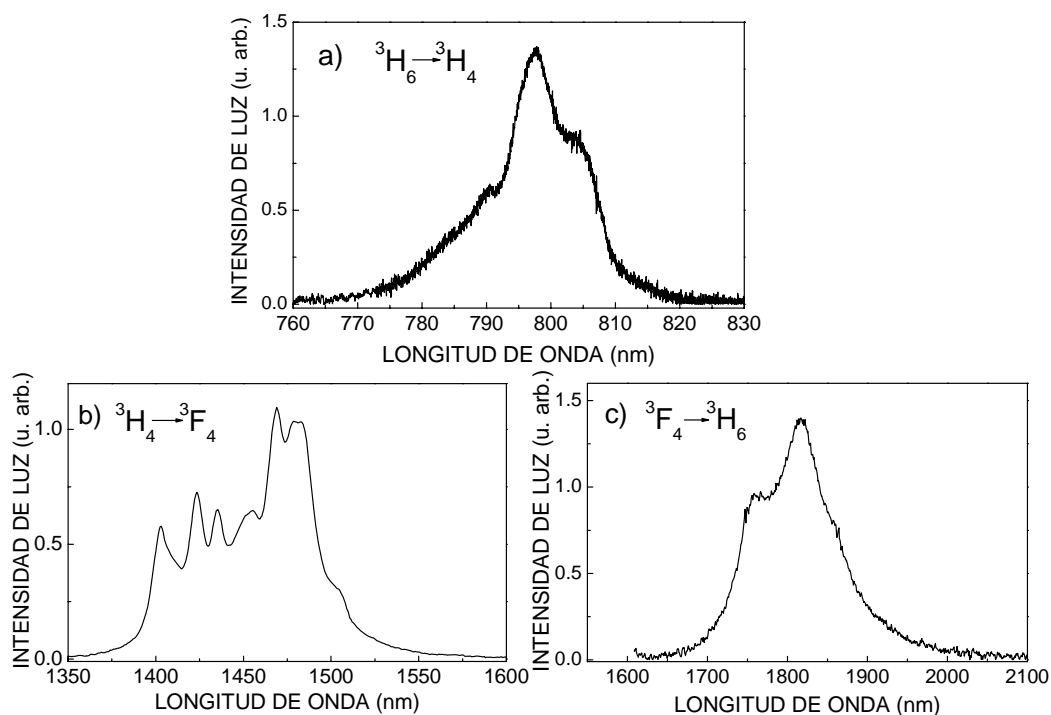


Figura 6.2. Espectros de fluorescencia a 300 K de $Gd_{0.95}Tm_{0.05}VO_4$ preparado hidrotermalmente a pH 4: a) Espectro de excitación del multiplete 3H_4 ($\lambda_{EMI}=1816$ nm). b) Espectro de emisión ($\lambda_{EXC}= 799.4$ nm) de la transición $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$. c) Espectro de emisión ($\lambda_{EXC}= 799.4$ nm) de la transición $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$.

Se ha comprobado que las características de estos espectros, esto es, la magnitud de los desdoblamientos de los multipletes $^{2S+1}L_J$ debidos al campo del cristal, el número de bandas y la intensidad relativa de las mismas, son independientes de la composición estudiada, y a su vez estos espectros son análogos a los reportados para Tm^{3+} en $GdVO_4$ ^{3,4} y en el compuesto isoestructural YVO_4 ^{3,5,6}. Esto es indicativo de que el Tm^{3+} en las nanopartículas hidrotermales se ha incorporado en la misma posición cristalográfica que en los monocristales $REVO_4$ ^{3,4,5,6}.

A pesar de estas similitudes, y tal como se explicó en la sección 2.1.1, la luminiscencia de las transiciones $f-f$ del Tm^{3+} en nanocristales puede diferir de la obtenida en monocristales, particularmente debido a los procesos de relajación no radiativa y transferencia de energía, favorecidos por la gran superficie específica de las nanopartículas. A continuación se evaluarán tales diferencias a través de las medidas de vida media de fluorescencia de los multipletes 3H_4 y 3F_4 de Tm^{3+} . Ya que esas vidas medias son una propiedad intrínseca del Tm^{3+} en cada material preparado hidrotermalmente, sus valores medidos a temperatura ambiente van a proporcionar una percepción muy adecuada acerca de su eficiencia radiativa con respecto a los monocristales. La dificultad asociada a las medidas espectroscópicas en el rango de las 2 μm impide que la realización de este estudio se haya generalizado en nanomateriales. En esta evaluación los vanadatos dopados con Tm^{3+} se clasifican en tres grupos siguiendo el pH del medio de síntesis, y dentro de cada grupo por el tiempo de la reacción hidrotermal t .

6.1.2 Vida media del multiplete 3H_4 en muestras hidrotermales de $Gd_{1-x}Tm_xVO_4$ ($0.002 \leq x \leq 0.05$)

El tiempo de vida media del multiplete 3F_4 puede medirse experimentalmente únicamente a través de un proceso de relajación al multiplete 3H_6 , que está electrónicamente poblado. Esto conduce a la reabsorción de la fotoluminiscencia, y debido a la repoblación del nivel 3F_4 se observa un retraso en el ritmo de decaimiento de su luminiscencia, y por consiguiente esto conlleva un aumento en el valor medido de la vida media.^{2,3} Este fenómeno es tanto más notable cuanto mayor sea la concentración de Tm^{3+} , y también es sensible a la geometría de la muestra. Por otro lado, el aumento de la concentración Tm^{3+} induce una reducción fuerte del valor de vida media de 3F_4 respecto a su valor radiativo. Debido a este conflicto, primero hemos analizado la

influencia del tamaño y forma de partícula en la vida media del multiplete ³H₄, utilizando la transición ³H₄→³F₄, cuya fluorescencia está libre de reabsorción.

Tras la excitación a $\lambda_{\text{EXC}} = 799.4$ nm el máximo de la emisión de ³H₄ ocurre en $\lambda_{\text{EMI}} = 1330$, cuando la fase zircón del vanadato aún no está bien formada, o en 1470 nm, cuando la fase zircón es la única presente, véase la Figura 6.2b. En las medidas de vida media de ³H₄ presentadas a continuación se han elegido estos valores como longitudes de onda de excitación y emisión.

Primero se analizaron las muestras hidrotermales preparadas a pH 7 sin recocido posterior a 600 °C. Las medidas se realizaron tanto directamente con la muestra en forma de polvo al aire, como dispersándola en fluorolube (el nombre comercial del policlorotrifluoroetileno, con índice de refracción $n = 1.94$). Los resultados en ambos medios fueron idénticos. La banda de emisión en 1330 nm presenta un decaimiento de la intensidad de fluorescencia no exponencial, con vidas medias típicamente inferiores a 3 μ s. El decaimiento de la intensidad de fotoluminiscencia a 1470 nm del nivel ³H₄ es también no exponencial, pero los valores de vida media obtenidos son en este caso mucho mayores, incluso superiores a 100 μ s. La Tabla 6.1 resume estos resultados para los diferentes tiempos de síntesis y concentraciones de Tm³⁺. Como ejemplo, la Figura 6.3 presenta una comparación de la cinética de la desexcitación de ³H₄ en las muestras de composición Gd_{0.99}Tm_{0.01}VO₄ preparadas a tiempos breves $t = 2 \frac{1}{2}$ h, $\lambda_{\text{EMI}} = 1330$ nm, y a tiempos largos $t = 24$ h, $\lambda_{\text{EMI}} = 1470$ nm. Limitándonos a la emisión asociada a Tm³⁺ en el vanadato, para tiempos de síntesis cortos ($t = 2 \frac{1}{2}$ y 6 h) los valores de las vidas medias de ³H₄ obtenidos en $\lambda_{\text{EMI}} = 1470$ nm son considerablemente más cortos que los medidos en monocristales con concentraciones similares de Tm³⁺, a saber 52 μ s para 2 % Tm:GdVO₄,³ y 176 μ s³ y 130 μ s⁵ para cristales isoestructurales con el 0.5 % Tm en YVO₄. Para tiempos de síntesis mayores, la vida media medida en las nanopartículas aumenta hasta 117 μ s en la muestra con menor concentración de Tm³⁺, que aunque siguen siendo inferiores a los obtenidos en monocristales, están más próximos a ellos. Esta reducción en la vida media medida de ³H₄ puede estar relacionada con la contaminación de especies adsorbidas en la superficie de las nanopartículas (cf. sección 5.1.3), que constituye una regla general en las rutas de síntesis a baja temperatura. Para comprobar si es así, a continuación se midieron los decaimientos de la intensidad de la fluorescencia de ³H₄ en las muestras recocidas a 600 °C, en las que esta contaminación se ha eliminado prácticamente en su totalidad (véanse las Figuras 5.6b y 5.6c).

Tabla 6.1. Vida media medida a 300 K (τ en μ s) e intensidad (I) de la luminiscencia del multiplete 3H_4 del Tm^{3+} en muestras de composición $Gd_{1-x}Tm_xVO_4$ ($x= 0.002, 0.005, 0.01, 0.05$) preparadas por síntesis hidrotermal a pH 7, con diferentes tiempos de reacción (t en h), sin recocido. El decaimiento de la fotoluminiscencia se ha ajustado a la curva $I(t)=I_1e^{-t/\tau_1}+I_2e^{-t/\tau_2}$ ($I_1+I_2=1$), $\lambda_{EXC}= 799.4$ nm, $\lambda_{EMI}= 1470$ nm. Las medidas se llevaron a cabo con partículas en aire y dispersas en fluorolube con idénticos resultados.

% Tm	3H_4															
	$t = 2 \frac{1}{2}$				$t = 6$				$t = 13$				$t = 24$			
	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2
0.2	0.75	0.5	0.25	3.4	0.8	1	0.2	15	0.58	10	0.42	93	0.58	20	0.42	117
0.5	0.86	0.6	0.14	8	0.64	6	0.36	60	0.54	20	0.46	94	0.58	10	0.42	97
1	0.85	0.14	0.15	1.3	0.72	15	0.28	86	0.71	20	0.29	124	0.65	10	0.35	90
5	$t = 1$				$t = 4$				$t = 7$				$t = 24$			
	0.77	0.1	0.23	0.8	0.72	0.3	0.28	1.7	0.82	0.5	0.18	3.1	0.86	0.8	0.14	6.7

El tratamiento térmico a 600 °C durante 5 h aumenta la intensidad de la emisión luminiscente de las muestras, y en paralelo el valor de la vida media del multiplete 3H_4 aumenta, véase como ejemplo en la Figura 6.4a la comparación en el caso de la muestra con la menor concentración de Tm^{3+} . Además, dependiendo del pH con el que se prepara la muestra el decaimiento de la intensidad de luminiscencia se comporta de forma diferente.

Independientemente del tiempo de síntesis hidrotermal, en muestras preparadas con pH 4 se observa un decaimiento exponencial de la luminiscencia desde 3H_4 cuando el contenido de Tm^{3+} es inferior a $x= 0.01$ (1 % de Tm^{3+}), véase la linealidad de las correspondientes representaciones semilogarítmicas de la Figura 6.4b, así como el resumen de resultados de la Tabla 6.2. Sin embargo, el aumento de la concentración de Tm^{3+} conduce a una relajación más rápida, y además el régimen de decaimiento exponencial se pierde, de hecho la muestra más concentrada en Tm^{3+} , con $x= 0.05$ (5 % Tm^{3+}), manifiesta siempre un régimen no exponencial, véase en la Figura 6.4b la comparación del decaimiento de 3H_4 en muestras con diferentes concentraciones de Tm^{3+} .

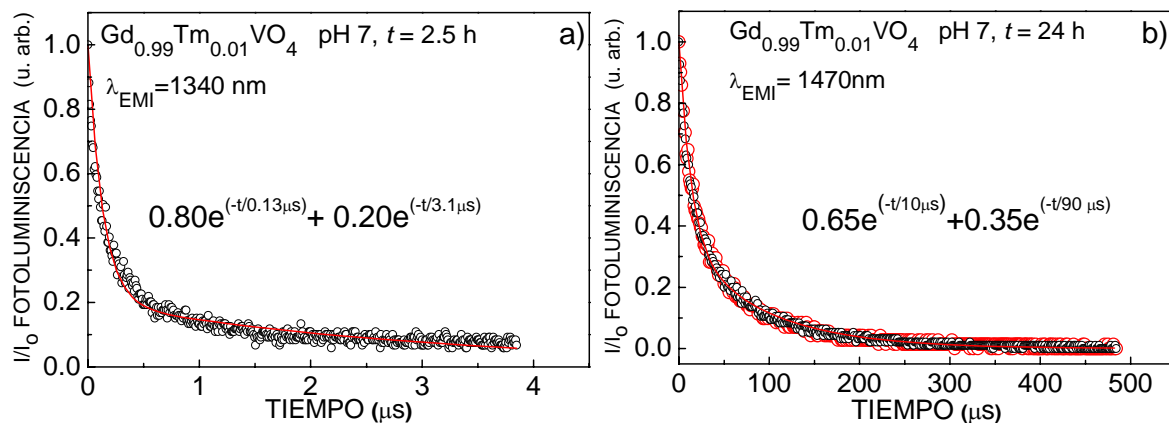


Figura 6.3. Decaimiento de la intensidad fotoluminiscente a 300 K del multiplete 3H_4 en muestras $Gd_{0.99}Tm_{0.01}VO_4$ preparadas por síntesis hidrotermal (nitratos como reactivos, pH 7 y diferentes tiempos t de síntesis). $\lambda_{EXC}=799.4$ nm, los símbolos son los resultados experimentales y la línea continua es el ajuste con dos decaimientos exponenciales: a) Muestra preparada con $t=2\frac{1}{2}$ h, sustentada al aire ($\lambda_{EMI}=1330$ nm). (b) Muestra preparada con $t=24$ h ($\lambda_{EMI}=1470$ nm), comparación del decaimiento de la muestra sustentada en aire, círculos negros, y dispersa en fluorolube, círculos rojos.

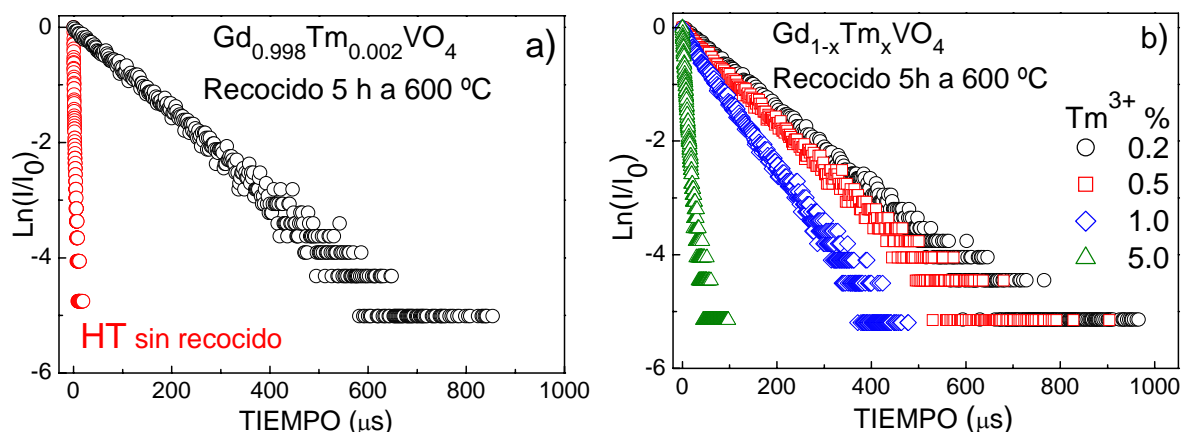


Figura 6.4. Decaimiento de la intensidad de la fotoluminiscencia a 300 K del multiplete 3H_4 del Tm^{3+} ($\lambda_{EXC}=799.4$ nm, $\lambda_{EMI}=1470$ nm) en muestras nanocristalinas de composición $Gd_{1-x}Tm_xVO_4$: a) Comparación entre la muestra hidrotermal (pH 7, $t=2.5$ h) con $x=0.002$ (0.2 % Tm^{3+}) antes y después del recocido a 600 °C durante 5 h. b) Comparación del decaimiento de la intensidad luminiscente en muestras hidrotermales (pH 4, $t=24$ h) con diferentes contenidos de Tm^{3+} , y posteriormente recocidas a 600 °C durante 5 h. Las medidas se han llevado a cabo con las muestras dispersas en etilenglicol.

A diferencia del comportamiento descrito para pH 4, los decaimientos de la intensidad luminiscente de 3H_4 en las muestras de pH 7 y 10 son, en general, no exponenciales en todo el rango de concentraciones de Tm^{3+} preparado, incluso en las concentraciones más bajas, véase la Tabla 6.2.

Por tanto, la evolución temporal de la intensidad de la luminiscencia de 3H_4 de las muestras preparadas con pH 4 puede correlacionarse con la observada en monocristales con niveles suficientemente bajos e intermedios de concentración en

Tm^{3+} , esto es, un decaimiento exponencial en los primeros, donde los procesos de transferencia de energía entre iones Tm^{3+} son despreciables, y un comportamiento más complejo en los segundos, debido a transferencias resonantes entre los multipletes $^3\text{H}_4$ y a la relajación cruzada $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ como principales interacciones Tm-Tm.

Por otro lado, los decaimientos de la intensidad de luminiscencia de $^3\text{H}_4$ en las muestras preparadas a pH 7 y 10 no se comportan como usualmente lo hacen los monocristales,⁷ esto es, no se recupera en ningún caso un decaimiento exponencial en la muestra de mayor concentración en Tm^{3+} , lo que indica la pequeña contribución que supone la difusión rápida entre multipletes excitados $^3\text{H}_4$ como mecanismo no-radiativo de migración de energía en las muestras preparadas con el 5 % de Tm^{3+} , $\text{Gd}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{VO}_4$.

De cualquier forma, teniendo en cuenta la proximidad que normalmente existe entre las concentraciones de Tm^{3+} que dan lugar a los diferentes regímenes de decaimiento de la luminiscencia, los decaimientos de $^3\text{H}_4$ en las muestras de composición $\text{Gd}_{1-x}\text{Tm}_x\text{VO}_4$ se han analizado considerando un modelo con la contribución de dos regímenes exponenciales, $I(t) = I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2}$, con $I_1 + I_2 = 1$, donde la componente rápida (I_1 , τ_1) correspondería a la emisión de los iones Tm^{3+} en la superficie del nanocrystal, y la componente más lenta (I_2 , τ_2) a los iones Tm^{3+} en el interior de la nanopartícula. Este último valor, en principio, se esperaría que fuera muy parecido al valor de vida media del monocristal de $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$, ya que el campo del cristal de los iones Tm^{3+} no estaría perturbado en el interior de la nanopartícula. Dado que el ajuste de los resultados experimentales con tres parámetros libres no es único, para obtener resultados significativos primero se ha realizado el cálculo de τ_2 para tiempos largos de la representación $\ln(I/I_0)$ vs tiempo, y posteriormente manteniendo τ_2 constante se ajustan I_1 , τ_1 , refinando I_2 en el último paso. Este procedimiento ha producido de forma sistemática buenos ajustes de las curvas del decaimiento de la luminiscencia de $^3\text{H}_4$. La Tabla 6.2 muestra los resultados completos de este análisis para muestras recocidos a 600 °C, y la Figura 6.5 presenta la evolución de la componente lenta, τ_2 , de la vida media de $^3\text{H}_4$ con la concentración de Tm^{3+} para las muestras preparadas a pH 4, 7 y 10. En la Tabla 6.2 puede observarse que el tiempo de síntesis hidrotermal t no modifica significativamente el valor de τ_2 para un pH y un contenido en Tm^{3+} dados. τ_2 de $^3\text{H}_4$ aumenta con la disminución de la concentración de Tm^{3+} , variando desde 10 - 46 μs , en muestras con el 5 % de Tm^{3+} , hasta 126-155 μs , en

muestras con el 0.2 % de Tm³⁺, siendo este último valor de τ_2 cercano a la vida media radiativa del monocristal, $\tau_{\text{RAD}}=174 \mu\text{s}$.³ Por otro lado, aunque el pH de la síntesis no tiene una influencia destacada sobre los valores de τ_2 en muestras preparadas con los mismos t y contenido en Tm³⁺, cabe apreciar que las vidas medias τ_2 mayores se han encontrado en las síntesis de pH 7, siendo las de pH 4 y pH 10 ligeramente inferiores.

Por su parte, la presencia de la componente rápida, τ_1 , en el decaimiento de la intensidad de la luminiscencia del multiplete ³H₄ es generalmente poco importante en las muestras obtenidas a pH 4, pero su peso aumenta con la concentración de Tm³⁺, de forma que I_1 alcanza valores de 0.60-0.85 en muestras con el 5% de Tm³⁺. Esto sugiere que contribuyen a dicha componente no solamente el efecto de la superficie sino también los mecanismos de difusión mediante transferencia resonante de los iones Tm³⁺.

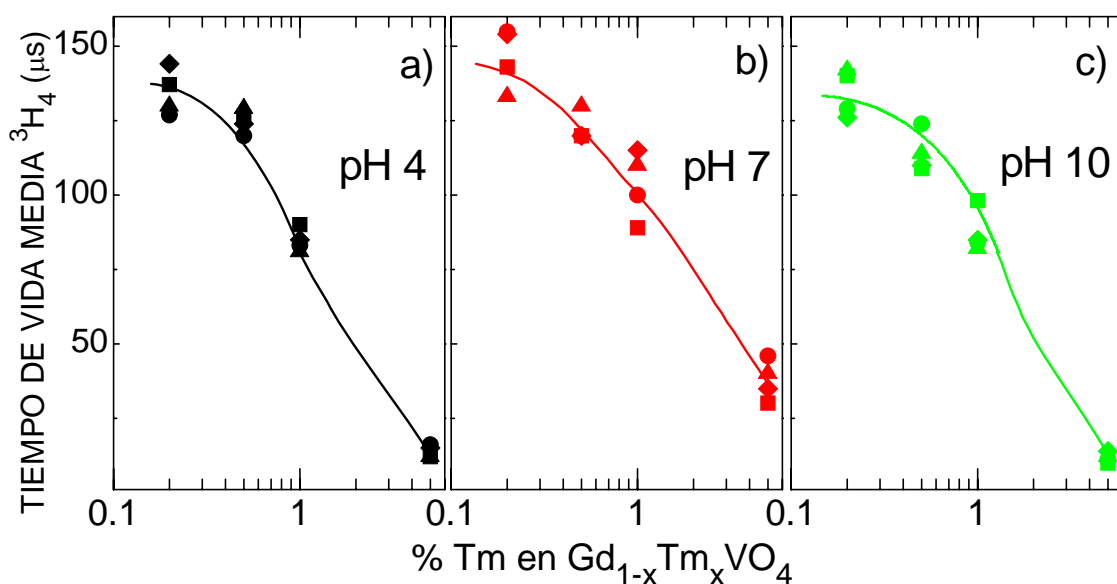


Figura 6.5. Dependencia de la componente lenta del tiempo de vida media de ³H₄ a 300 K con la concentración del Tm³⁺ en muestras hidrotermales de Gd_{1-x}Tm_xVO₄ ($0.002 \leq x \leq 0.05$, del 0.2 al 5. % Tm³⁺ mol) sintetizadas durante diversos tiempos (2.5 h ■, 6 h ●, 13 h ▲, 24 h ◆) y recocidas a 600 °C durante 5 h: a) pH 4. b) pH 7. c) pH 10. $\lambda_{\text{EXC}}=799.4 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{EMI}}=1470 \text{ nm}$.

En resumen, en esta sección se ha demostrado que el recocido a 600 °C de las muestras hidrotermales es un tratamiento esencial para recuperar las propiedades radiativas del Tm³⁺ a valores próximos a los observados en monocristales, mientras que otros parámetros de la preparación hidrotermal (pH y tiempo de síntesis) tienen menor influencia.

Tabla 6.2. Vida media medida a 300 K (τ en μ s) e intensidad (I) de la luminiscencia del multiplete 3H_4 de las muestras hidrotermales de $Gd_{1-x}Tm_xVO_4$ para diferentes tiempos de reacción (t en h) recocidas 5 h a 600 °C. El decaimiento de la fotoluminiscencia ha sido ajustado a la curva $I(t)=I_1e^{-t/\tau_1}+I_2e^{-t/\tau_2}$ ($I_1+I_2=1$), $\lambda_{EXC}=799.4$ nm, $\lambda_{EMI}=1470$ nm. Las medidas han sido llevadas a cabo con partículas en dispersas etilenglicol.

3H_4																
pH 4																
%Tm	$t = 2 \frac{1}{2}$				$t = 6$				$t = 13$				$t = 24$			
	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2
0.2	-	-	1	137	-	-	1	127	-	-	1	130	-	-	1	144
0.5	-	-	1	126	-	-	1	120	-	-	1	129	-	-	1	124
1	0.25	20	0.75	90	-	-	1	83	0.31	30	0.69	81	-	-	1	85
5	0.47	4	0.53	12	0.44	3	0.56	16	0.40	6	0.60	12	0.85	6	0.15	15

pH 7																
%Tm	$t = 2 \frac{1}{2}$				$t = 6$				$t = 13$				$t = 24$			
	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2
0.2	-	-	1	143	-	-	1	155	0.15	30	0.85	133	0.20	40	0.80	154
0.5	-	-	1	120	0.11	20	0.89	120	0.08	30	0.92	130	0.24	30	0.76	120
1	0.14	10	0.86	89	0.17	20	0.83	100	0.30	30	0.70	110	0.27	40	0.73	115
5	0.78	6	0.22	30	0.72	6	0.28	46	0.67	5	0.33	40	0.60	5	0.40	35

pH 10																
%Tm	$t = 2 \frac{1}{2}$				$t = 6$				$t = 13$				$t = 24$			
	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2
0.2	0.41	50	0.59	140	-	-	1	129	0.34	40	0.66	142	-	-	1	126
0.5	0.35	30	0.65	109	0.45	40	0.55	124	0.25	30	0.57	114	0.20	20	0.80	110
1	0.54	30	0.46	98	0.50	20	0.50	84	0.43	20	0.57	82	0.48	28	0.52	85
5	0.60	3	0.40	10	0.66	3	0.34	11	0.64	3	0.36	12	0.64	2.7	0.36	14

6.1.3 Vida media del multiplete 3F_4 en muestras hidrotermales de $Gd_{1-x}Tm_xVO_4$ ($0.002 \leq x \leq 0.05$)

La medida de la vida media luminiscente de 3F_4 , y especialmente en materiales nanocristalinos, implica ciertas dificultades que ya se comentaron anteriormente (cf. sección 6.1.2). Sin embargo, dada la importancia de la transición $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ en los láseres

de estado sólido infrarrojos, también se llevaron a cabo estas medidas en las muestras con composición Gd_{1-x}Tm_xVO₄ ($0.002 \leq x \leq 0.05$) sintetizadas por el método hidrotermal. La excitación se realizó con el sistema MOPO a $\lambda_{\text{EXC}} = 799.4$ nm, y la detección se realizó en el máximo de la emisión $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, esto es, $\lambda_{\text{EMI}} = 1816$ nm, véase la Figura 6.2c. Las muestras hidrotermales sin recocido a 600 °C proporcionan una señal del decaimiento de la luminiscencia de $^3\text{F}_4$ por debajo del límite de detección del sistema de medida descrito en la sección 4.3. Siguiendo la misma metodología explicada en la sección anterior, las medidas se realizaron entonces en las muestras tratadas a 600 °C durante 5 h. Tras el recocido la señal luminiscente está dentro del rango de sensibilidad de sistema de medida, y el decaimiento de la intensidad de luminiscencia del mutiplete $^3\text{F}_4$ pudo medirse satisfactoriamente en cada caso. La Figura 6.6 muestra algunos ejemplos del comportamiento de este decaimiento en nanocristales Tm:GdVO₄ procedentes de diferentes condiciones de preparación.

En general, el decaimiento de $^3\text{F}_4$ se ajusta más a una exponencial simple que en el caso de $^3\text{H}_4$. Esta tendencia está favorecida para las concentraciones más bajas de Tm³⁺, el pH ácido, y los tiempos de tratamiento hidrotermal t prolongados. Es decir, mientras que para pH 4 casi todas las muestras poseen un decaimiento exponencial simple de la luminiscencia de $^3\text{F}_4$, independientemente de t y de la concentración de Tm³⁺, a pH 10 sólo las muestras preparadas con los mayores tiempos de síntesis, $t = 24$ h, muestran un decaimiento exponencial. En los casos necesarios se ha realizado un análisis de doble exponencial, similar al descrito previamente para el mutiplete $^3\text{H}_4$. La Tabla 6.3 recoge los resultados obtenidos.

La Figura 6.7 muestra la evolución del tiempo de vida media más lento, τ_2 , con la concentración de Tm³⁺ para pH 4, 7 y 10. Los valores medidos son diferentes para cada pH siguiendo la siguiente secuencia $\tau_{\text{pH}10} < \tau_{\text{pH}4} < \tau_{\text{pH}7}$. Para las muestras con concentración más baja de Tm³⁺ ($x = 0.002$, 0.2 % Tm³⁺), el tiempo de vida media de fluorescencia se encuentra en el rango de $\tau = 600$ a 900 μs , y los valores más altos corresponden a muestras preparadas a pH 7, entre los que se encuentran incluso valores mayores. La Figura 6.4f muestra un valor de vida media de 990 μs para el vanadato con la concentración de Tm³⁺ más baja disponible, preparado con pH 7.

La vida media de fluorescencia de $^3\text{F}_4$ para las muestras preparadas a pH 7 es, por tanto, muy cercana a la vida media radiativa calculada para el monocristal de Tm³⁺

en GdVO_4 , $\tau_{\text{RAD}} = 1036 \mu\text{s}$,³ y además esas medidas realizadas con la menor concentración disponible de Tm^{3+} parecen estar libres del retraso en el decaimiento, y por tanto alargamiento de la vida media, asociado a la reabsorción, que afecta considerablemente las medidas realizadas en monocristales de GdVO_4 ⁴ o YVO_4 .⁶

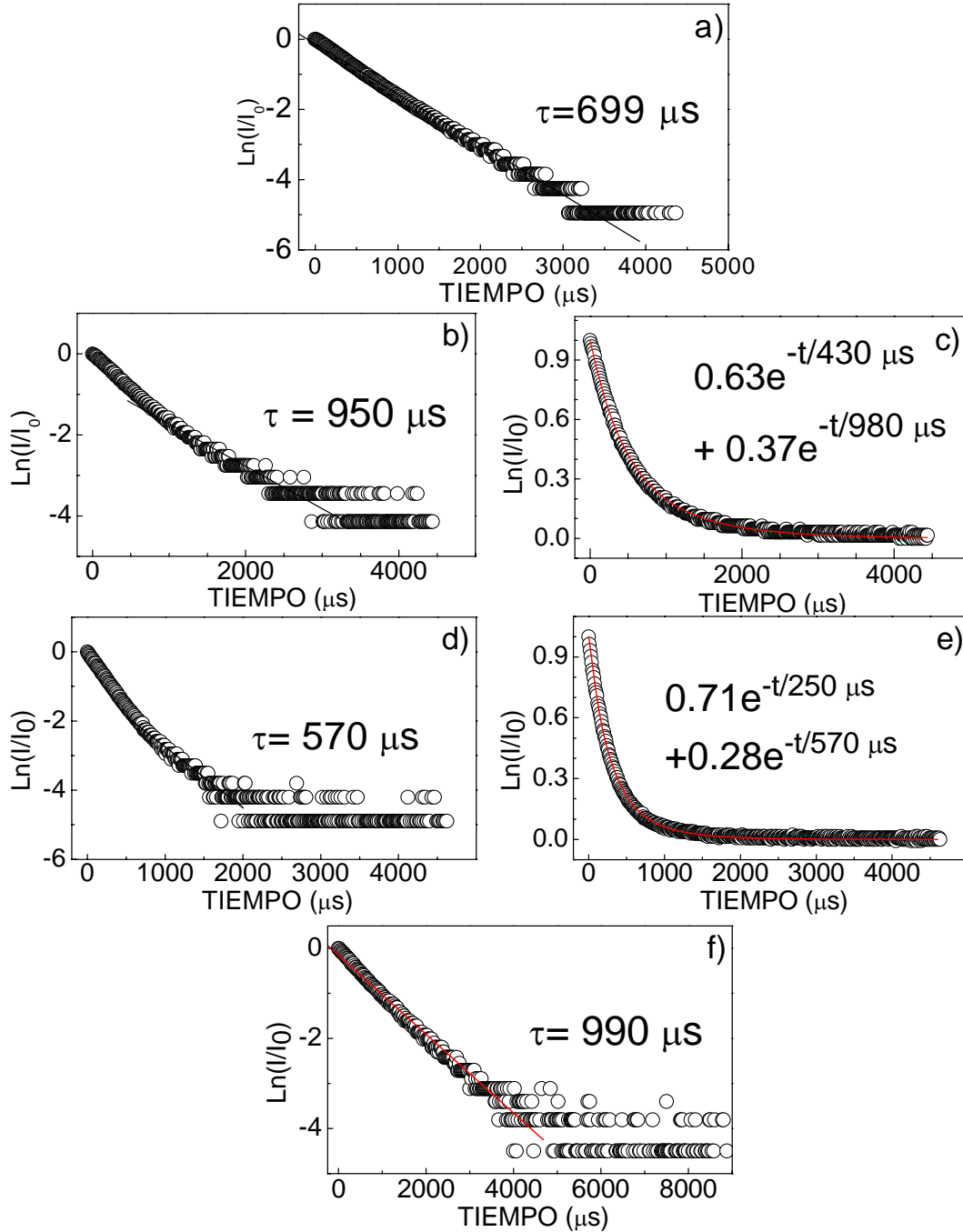


Figura 6.6. Comparación del decaimiento a 300 K de la intensidad de fotoluminiscencia del multiplete 3F_4 del Tm^{3+} en nanocristales $\text{Gd}_{0.995}\text{Tm}_{0.005}\text{VO}_4$ preparados por síntesis hidrotermal durante 2 ½ h con diferentes pH, con recocido posterior a 600° C durante 5 h: a) pH 4; b) y c) pH 7; d) y e) pH 10. f) Decaimiento de la fotoluminiscencia a 300 K de 3F_4 en nanocristales $\text{Gd}_{0.998}\text{Tm}_{0.002}\text{VO}_4$ preparados con pH 7 durante 6 h, y con recocido a 600 °C durante 5 h. Los símbolos son los resultados experimentales y las líneas continuas son los ajustes: a) y f) El ajuste de una exponencial simple. b), d) Ajuste lineal de la cola de la gráfica. c), e) Ajuste con un modelo de decaimiento de doble exponencial. $\lambda_{\text{EXC}}=799.4 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{EMI}}=1816 \text{ nm}$.

Tabla 6.3. Vidas medias de fluorescencia medidas a 300 K (τ en μ s) e intensidades (I) de fotoluminiscencia de 3F_4 de muestras nanocristalinas de composición Gd_{1-x}Tm_xVO₄ preparadas por síntesis hidrotermal y recocidas a 600 °C durante 5 h. El decaimiento de la fotoluminiscencia se ha ajustado a la curva $I(t)=I_1e^{-t/\tau_1}+I_2e^{-t/\tau_2}$ ($I_1+I_2=1$). $\lambda_{\text{EXC}}= 799.4$ nm, $\lambda_{\text{EMI}}= 1816$ nm. Las medidas se han realizado con la muestra dispersa en etilenglicol.

3F_4																
pH 4																
%Tm	$t = 2 \frac{1}{2}$				$t = 6$				$t = 13$				$t = 24$			
	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ
0.2	-	-	1	690	-	-	1	735	-	-	-	-	-	-	1	800
0.5	-	-	1	699	0.57	410	0.43	729	-	-	1	619	-	-	1	710
1	-	-	1	272	-	-	1	353	-	-	1	418	-	-	1	333
5	-	-	1	36	-	-	1	79	-	-	1	35	-	-	1	40

pH 7																
%Tm	$t = 2 \frac{1}{2}$				$t = 6$				$t = 13$				$t = 24$			
	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2
0.2	-	-	1	650	-	-	1	990	-	-	1	750			1	863
0.5	0.63	430	0.37	980	-	-	1	599	-	-	1	693	-	-	1	490
1	-	-	1	300	-	-	1	362	0.75	360	0.25	570	-	-	1	460
5	0.89	40	0.11	160	0.88	30	0.22	136	0.81	30	0.19	137	0.87	33	0.13	170

pH 10																
%Tm	$t = 2 \frac{1}{2}$				$t = 6$				$t = 13$				$t = 24$			
	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2	I_1	τ_1	I_2	τ_2
0.2	-	-	1	555	-	-	1	632	-	-	1	651	-	-	1	673
0.5	0.71	250	0.29	570	0.72	320	0.28	600	0.73	410	0.27	580	-	-	1	348
1	0.64	100	0.26	220	0.68	60	0.32	230	-	-	1	294	-	-	1	241
5	-	-	1	21	-	-	1	21	-	-	1	24	-	-	1	25

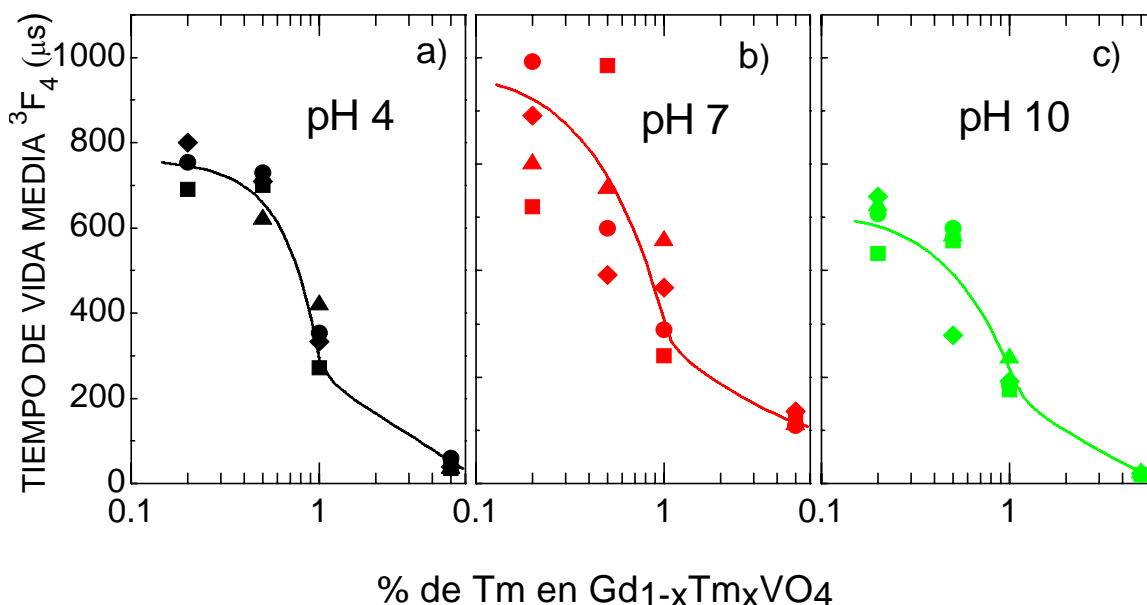


Figura 6.7. Dependencia del tiempo de vida media de 3F_4 a 300 K con la concentración del Tm^{3+} en muestras nanocristalinas de composición $Gd_{1-x}Tm_xVO_4$ ($0.002 \leq x \leq 0.05$, del 0.2 % al 5.0 % Tm^{3+} mol) preparadas por síntesis hidrotermal durante $t = 2.5$ h ■, 6 h ●, 13 h ▲, 24 h ◆, y posteriormente recocidas a 600 °C durante 5 h: a) pH 4. b) pH 7. c) pH 10. $\lambda_{exc} = 799.4$ nm, $\lambda_{emi} = 1816$ nm.

Tal como se aprecia en la Tabla 6.3 los valores de la vida media de luminiscencia de 3F_4 son más elevados en las muestras preparadas con pH 7 que en aquellas con pH 4. Este hecho estaría relacionado más con el estado de agregación de los dominios cristalinos (o nanopartículas primarias), que es mayor en las primeras, que con la superficies específica S_{BET} correspondiente, que siendo considerablemente menor en las muestras de pH 4 soportaría menos defectos y especies adsorbidas capaces de causar una extinción efectiva de la luminiscencia de 3F_4 mediante procesos de relajación no-radiativos.

Por otra parte, las muestras preparadas con pH 10, que están constituidas por partículas bien dispersas de morfología tipo nanohuso y distribución de tamaños muy homogénea (sección 5.1.2 y Figura 5.12), todavía retienen una respetable eficiencia en la emisión con respecto a los monocristales, a pesar de su elevada S_{BET} asociada al tamaño nanométrico y a la porosidad observadas.

La vida media medida de 3F_4 se acorta de forma progresiva con el incremento en la concentración de Tm^{3+} , y para las muestras con el 5 % de Tm^{3+} los valores que se alcanzan son claramente diferentes, $\tau = 20 - 25$ μs , $35 - 60$ μs , y $135 - 170$ μs , siguiendo la antes indicada tendencia con el pH, para muestras de pH 10, 4 y 7, respectivamente, véase la Tabla 6.3. En muestras concentradas en Tm^{3+} la fuente más

relevante de procesos no-radiativos es la difusión rápida, y con ella los decaimientos de la intensidad de luminiscencia de 3F_4 recuperan un comportamiento exponencial en los monocristales. Si se comparan los tres conjuntos de muestras dopadas al 5 % en Tm^{3+} según su pH, sólo las de pH 7 continúan mostrando dos regímenes de decaimiento para la luminiscencia de 3F_4 , con los cationes Tm^{3+} en el interior del cuerpo de la nanopartícula, exhibiendo vidas medias considerablemente elevadas. En consecuencia, la difusión rápida parece estar menos favorecida en las muestras de pH 7 hasta el nivel más alto disponible de concentración de Tm^{3+} , el 5 %. Este hecho puede ser debido a la presencia de fronteras entre las nanopartículas que constituyen los agregados, que limitan la difusión.

En conclusión, el análisis de las propiedades espectroscópicas de las muestras $Gd_{1-x}Tm_xVO_4$ con tamaños de partícula micro- y nanométricos ha mostrado que los espectros de excitación y fotoluminiscencia de los multipletes 3H_4 y 3F_4 de Tm^{3+} , relacionados con la emisión láser de Tm^{3+} en ~ 1.85 a $2.05 \mu m$, son completamente equivalentes a los observados en monocristales, esto es, presentan formas de las bandas ópticas y distribución de energías de las transiciones electrónicas muy similares. Las medidas a temperatura ambiente de los decaimientos de la luminiscencia de esos estados excitados indicaron primeramente que el recocido de las muestras a $600^\circ C$ es esencial para mantener sus propiedades radiativas con respecto a los monocristales. El decaimiento de 3F_4 exhibe una dinámica exponencial en los vanadatos con menor concentración de Tm^{3+} , mientras que el comportamiento es no exponencial para 3H_4 y 3F_4 en los vanadatos con mayor concentración en Tm^{3+} . En estos últimos casos, las curvas de decaimiento se han reproducido analíticamente por la suma de dos regímenes exponenciales, adscritos a las diferentes velocidades de la relajación no radiativa en los defectos en la superficie y en el propio cuerpo de los nanocristales. Las vidas medias de fluorescencia de 3H_4 y 3F_4 evolucionan siguiendo la secuencia $\tau_{pH10} < \tau_{pH4} < \tau_{pH7}$, y los valores más elevados $\tau(^3H_4) = 155 \mu s$ y $\tau(^3F_4) = 990 \mu s$ para el vanadato nanocristalino dopado con un 0.2 % de Tm^{3+} están próximos a las vidas medias radiativas para Tm^{3+} en el monocristal $GdVO_4$, $\tau_{RAD}(^3H_4) = 174 \mu s$ y $\tau_{RAD}(^3F_4) = 1034 \mu s$, respectivamente. La conservación de las vidas medias de luminiscencia, y por consiguiente la eficiencia de las emisiones ópticas, en las muestras preparadas

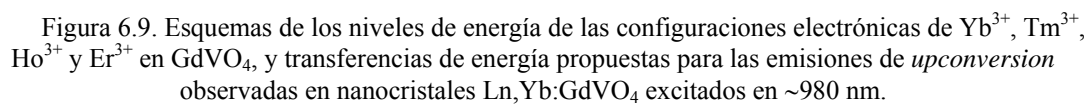
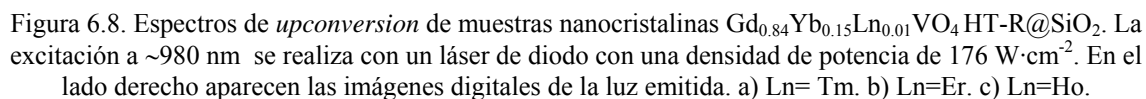
con pH 7 está relacionada con la presencia de agregados voluminosos de dominios cristalinos, esto es, con morfologías más cercanas al monocristal.

6.2 Generación de luz blanca en vanadatos sensibilizados con Yb^{3+} y dopados con activadores Ln^{3+} , Ln,Yb:GdVO_4 , mediante procesos de *upconversion*

Los procesos de *upconversion* (UC) de los iones Ln^{3+} están bien descritos en numerosos estudios, véase la sección 2.2, sin embargo su aplicación como fuentes de luz está limitada a unas pocas matrices (cf. Tabla 2.2). Las intensidades relativas de las emisiones visibles necesarias para generar luz blanca no dependen linealmente de las concentraciones de Yb^{3+} y Ln^{3+} incorporados en la matriz. Asimismo, la modificación de la superficie de las nanopartículas, esto es, el recocido a 600 °C y la encapsulación con una capa de espesor controlado de SiO_2 (@ SiO_2) también tendrán influencia sobre las emisiones visibles. Por este motivo, en esta sección se presenta un estudio detallado para la optimización del color de la luz emitida por vanadatos nanocristalinos sensibilizados con Yb^{3+} y dopados con activadores Ln^{3+} , Ln,Yb:GdVO_4 , con $\text{Ln} = \text{Tm}^{3+}$, Er^{3+} , Ho^{3+} . En una primera aproximación, sección 6.2.1, se analizarán sistemas con Yb^{3+} y un único Ln^{3+} activador de la UC. El objetivo será determinar la concentración de Yb^{3+} óptima para el bombeo. En las secciones siguientes, 6.2.2 y 6.2.3, se estudiarán diferentes sistemas con la concentración óptima de Yb^{3+} previamente determinada y dos o tres Ln^{3+} activadores de la UC, con el fin de conseguir una emisión óptica cuyas coordenadas de color sean lo más próximas posibles al punto acromático.

6.2.1 Sistemas sensibilizados con Yb^{3+} dopados con un único Ln^{3+} activador de *upconversion*

A fin de visualizar individualmente las características de los espectros de UC de Tm^{3+} , Er^{3+} o Ho^{3+} en los vanadatos nanocristalinos preparados, la Figura 6.8 presenta los espectros correspondientes a cada una de las muestras de composición $\text{Gd}_{0.84}\text{Yb}_{0.15}\text{Ln}_{0.01}\text{VO}_4$, recocidas a 600 °C tras la síntesis hidrotermal y adicionalmente recubiertas con una capa de SiO_2 (muestras del tipo HT-R@ SiO_2 según la notación propuesta en la sección 4.1.1.b). La Figura también reproduce en cada caso el color de la emisión obtenida por UC tras la excitación del Yb^{3+} . Las fotografías han sido tomadas por una cámara digital sin filtro. Para facilitar el seguimiento en la presentación de los resultados, la Figura 6.9 recupera de la sección 2.2 la representación de la



La Figura 6.8a presenta la emisión por UC de la muestra nanocristalina de composición $\text{Gd}_{0.84}\text{Yb}_{0.15}\text{Tm}_{0.01}\text{VO}_4$. Su banda de emisión en el azul tiene un máximo en 475 nm, que corresponde a la transición $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ del Tm^{3+} , véase la Figura 6.9. Además, el espectro contiene otras bandas más pequeñas correspondientes a la emisión en el rojo a 650 nm, que se atribuyen a la transición $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ del Tm^{3+} . El espectro de UC también presenta una banda infrarroja intensa en 800 nm, que corresponde a la transición $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ del Tm^{3+} , y en algunos casos puede detectarse otra banda muy débil a 700 nm, atribuida a la transición $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$ del Tm^{3+} . Estas últimas no se han representado ya que no contribuyen al color.

La Figura 6.8b presenta la emisión por UC de la muestra nanocristalina de composición $\text{Gd}_{0.84}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.01}\text{VO}_4$. Este espectro está dominado por dos bandas verdes centradas en 525 nm y 550 nm, asignadas a las transiciones $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ del Er^{3+} , respectivamente. La banda roja observada en 650-675 nm corresponde a la transición $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ del Er^{3+} , pero su intensidad es muy débil.

La Figura 6.8c presenta la emisión por UC de la muestra nanocristalina de composición $\text{Gd}_{0.84}\text{Yb}_{0.15}\text{Ho}_{0.01}\text{VO}_4$. La emisión dominante es una banda roja en 645-665 nm, que debe atribuirse a la transición $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ del Ho^{3+} . Se observa además la presencia de una banda verde más pequeña centrada en 545 nm, que corresponde al solapamiento de las transiciones $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ del Ho^{3+} .

La posición y distribución espectral de todas las bandas mostradas en las Figuras 6.8a-c son similares a los recogidos para Tm^{3+} ,³ Ho^{3+} ,⁸ y Er^{3+} ⁹ en los monocristales de GdVO_4 , por lo que puede concluirse que el sitio cristalográfico que ocupa el Ln^{3+} en el monocristal se conserva en los nanocristales preparados por síntesis hidrotermal.

La evaluación tanto del papel de las concentraciones del sensibilizador de Yb^{3+} y de los activadores Ln^{3+} , como del tratamiento de la superficie de las nanopartículas, en la intensidad de la luz visible emitida por UC, se llevó a cabo en muestras de composición $\text{Gd}_{1-t-(x/y/z)}\text{Yb}_t\text{Ln}_{(x/y/z)}\text{VO}_4$, donde $x/y/z$ corresponde a la composición en Tm^{3+} , Ho^{3+} o Er^{3+} , respectivamente (véase la sección 4.1.1.b). Primero se varió el contenido de Yb^{3+} desde $t = 0.05$ hasta $t = 0.99$ (concentraciones de Yb^{3+} desde 5 % hasta 99 % mol), mientras que el contenido del Ln^{3+} activador se mantuvo constante como $x/y/z = 0.01$ (concentración del Ln^{3+} correspondiente = 1 % mol), para cada uno de los seis tipos de muestras que se prepararon específicamente para este ensayo, véase

la sección 4.1.1.b. La Figura 6.10a muestra la evolución de la intensidad integrada de UC para la transición azul $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ del Tm^{3+} en función de la concentración de Yb^{3+} , mientras que la Figura 6.10b presenta resultados equivalentes para las transiciones verdes $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ del Er^{3+} , en los seis tipos de muestras indicados.

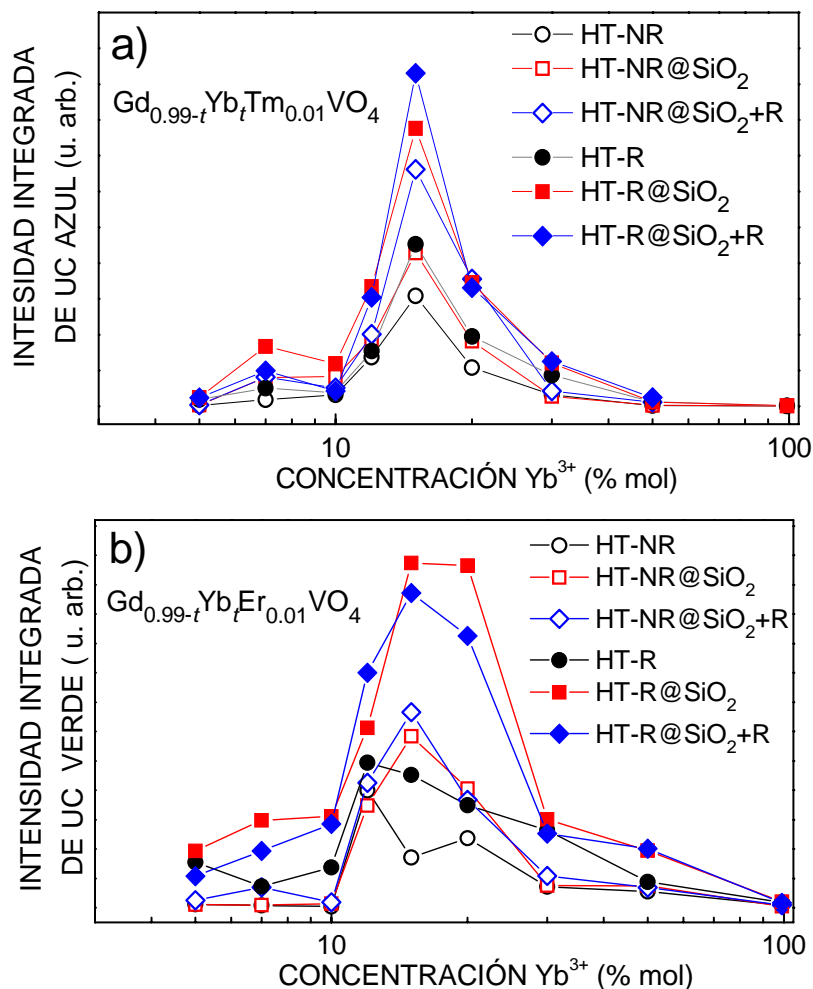


Figura 6.10. Evolución de la emisión integrada de *upconversion* en muestras nanocristalinas de composición $Gd_{0.99-t}Yb_tLn_{0.01}VO_4$ en función de la concentración de Yb^{3+} : a) Emisión integrada correspondiente a la transición $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ del Tm^{3+} . b) Emisión integrada correspondiente a las transiciones $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ del Er^{3+} . HT-NR = muestra hidrotermal (pH 7, 24 h, 185 °C) sin recocido (○). HT-NR@SiO₂ = muestra HT-NR con recubrimiento de 5 nm de SiO₂ (□). HT-NR@SiO₂+R = muestra HT-NR@SiO₂ con recocido posterior a 600 °C durante 5 h (◇). HT-R = muestra hidrotermal recocida a 600 °C 5 h (●). HT-R@SiO₂ = muestra HT-R con recubrimiento de 5 nm de SiO₂ (■). HT-R@SiO₂+R = muestra HT-R@SiO₂ con recocido posterior a 600 °C durante 5 h (◆).

Se observa que, independientemente del proceso de preparación de las muestras, la eficiencia de UC inicialmente crece con la concentración de Yb^{3+} , lo que se interpreta como debido al aumento de la absorción de la luz de bombeo, si bien llegado un punto esta eficiencia disminuye. Este segundo régimen es sin duda debido a la contribución de

los procesos de transferencia de energía entre iones Yb^{3+} con otros Yb^{3+} y con el Ln^{3+} activador incorporado. En las muestras con Tm^{3+} el máximo ocurre en una región estrecha alrededor de $t = 0.15$, mientras que para el Er^{3+} el máximo está menos definido cubriendo una región $t = 0.10 - 0.20$. De acuerdo con estos resultados el contenido óptimo de Yb^{3+} se ha fijado en $t = 0.15$ (lo que equivale a la concentración de Yb^{3+} del 15 % mol).

Los resultados de la Figura 6.10 también muestran que el recocido a 600 °C durante 5 h tras la síntesis hidrotermal mejora claramente la eficiencia de UC con respecto a la de las muestras hidrotermales simplemente secadas (compárense los puntos llenos y los huecos en la Figura 6.10). Esta mejora se produce independientemente de las concentraciones de Yb^{3+} y Ln^{3+} . Esto puede atribuirse a la eliminación de las especies adsorbidas en la superficie, así como a un aumento en la cristalinidad de la nanopartícula, según puede comprobarse en los espectros FT-IR (véase la comparación entre las Figuras 5.23a y 5.23b) y en los diagramas DRX (compárense las Figuras 5.21a y 5.21b), respectivamente. En efecto, en esos espectros FT-IR puede verse que prácticamente la totalidad del agua de red desaparece de la muestra tras el tratamiento térmico a 600 °C durante 5 h, mientras que en la Figura 5.21b se aprecian reflexiones de Bragg mejor resueltas y más estrechas que en la Figura 5.21a, que corresponden a tamaños de dominio cristalino más grandes.

Por otra parte, el recubrimiento de la superficie de las nanopartículas con una capa de 5 nm de SiO_2 también introduce una mejora significativa de la eficiencia del proceso de UC, incluso en las muestras que no fueron recocidas tras la síntesis hidrotermal (compárense los círculos frente a los cuadrados en la Figura 6.10). Esta mejora de eficiencia puede atribuirse a diversos factores: i) El incremento de la distancia entre los centros emisores Ln^{3+} en el interior de las nanopartículas y la nueva superficie generada por la capa de recubrimiento. ii) La inhibición de la extinción de la luminiscencia derivada tanto de la mejora en la cristalinidad como de la protección que ofrece el recubrimiento a la superficie de la nanopartícula. iii) La mayor eficiencia de extracción de luz en la intercara $\text{Ln,Yb:GdVO}_4/\text{óxido de silicio}$,¹⁰ un efecto que está basado en el valor intermedio del índice de refracción del óxido de silicio con respecto a los del GdVO_4 y del aire.¹¹ Sin embargo las muestras recubiertas con una capa de sílice más gruesa poseen menor eficiencia de UC, probablemente debido a la existencia de un menor número de centros ópticos activos en el mismo volumen de la muestra medida.

Finalmente, el recocido de las muestras recubiertas sólo mejora ligeramente la eficiencia de UC, por lo que no se ha considerado relevante. Por tanto, si específicamente no se menciona otra cosa, los resultados relativos a la luz blanca generados por UC corresponden a medidas con muestras nanocristalinas recocidas y recubiertas con una capa de 5 nm de SiO₂.

A continuación, manteniendo fija la concentración de Yb³⁺ en el valor óptimo antes determinado, 15 % mol, se determinó la influencia de la concentración del Ln³⁺ en la eficiencia de UC. Con tal fin se analizaron muestras nanocristalinas de composición Gd_{0.85-(x/y/z)}Yb_{0.15}Ln_{x/y/z}VO₄, $0.002 \leq x/y/z \leq 0.05$, esto es, concentraciones del Ln³⁺ entre el 0.2 % mol y el 5 % mol, recocidas y con recubrimiento de SiO₂. Las Figuras 6.11a,b y las Figuras 6.11c,d presentan la evolución de la intensidad de UC para Ln = Tm³⁺ y Er³⁺, respectivamente. Puede verse que la máxima eficiencia corresponde al rango de contenidos $x/y/z = 0.010$ a 0.015 , esto es, para concentraciones de Ln³⁺ entre el 1.0 y el 1.5 % mol.

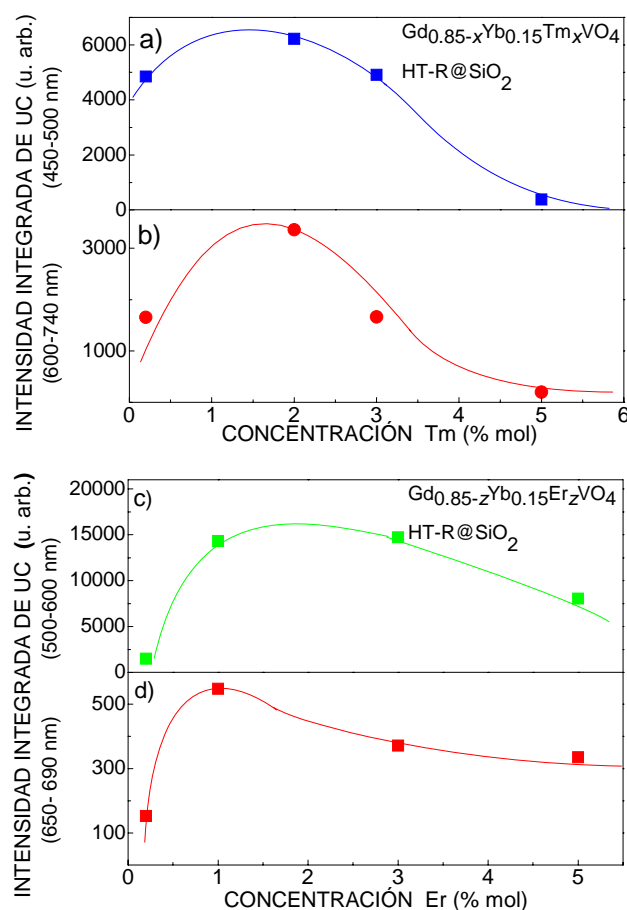


Figura 6.11. Evolución de las emisiones visibles integradas de *upconversion* en muestras de Gd_{0.85-x}Yb_{0.15}Ln_xVO₄ HT-R@SiO₂ en función de la concentración del Ln³⁺. Ln=Tm³⁺: a) Emisión azul correspondiente a la transición ¹G₄ → ³H₆. b) Emisión roja correspondiente a la transición ¹G₄ → ³F₄. Ln=Er³⁺: c) Emisión verde correspondiente a la transición ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}. d) Emisión roja correspondiente a la transición ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}.

6.2.2 Sistemas sensibilizados con Yb^{3+} con dos Ln^{3+} activadores de *upconversion*

Considerando los anteriores espectros de luz visible por UC, el balance de intensidades entre las emisiones en el rojo, verde y azul (RGB) permitiría la generación de luz blanca. Para ello es necesario controlar de forma adecuada la concentración de los Ln^{3+} (Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}) activadores de UC presentes en la matriz. Sin embargo, el proceso de UC es un fenómeno no lineal, cuya intensidad depende de las poblaciones electrónicas de todos aquellos niveles de energía (fundamental, intermedios y emisores) implicados en la UC, para cada uno de los Ln^{3+} , y por tanto será extraordinariamente sensible a las concentraciones relativas de esos Ln^{3+} , así como a la potencia de excitación. Adicionalmente, la transferencia de energía (TE) del proceso no está restringida sólo a los pares $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$, sino que existe además entre iones distintos $\text{Ln}_1 \rightarrow \text{Ln}_2$, y también incluye procesos de retrotransferencia (esto es, $\text{Yb} \leftarrow \text{Ln}$ y $\text{Ln}_1 \leftarrow \text{Ln}_2$). En consecuencia, las concentraciones óptimas de Yb^{3+} y de los iones Ln^{3+} activadores de UC no pueden extrapolarse fácilmente de los resultados anteriores con un único Ln^{3+} , sino que se requiere un análisis específico directo con muestras de composición $\text{Gd}_{1-t-x-y-z}\text{Yb}_t\text{Tm}_x\text{Ho}_y\text{Er}_z\text{VO}_4$. Para simplificar esta labor experimental la concentración de Yb^{3+} se ha mantenido en su valor óptimo para la excitación de UC, esto es, $t = 0.15$ (15 % mol %), $\text{Gd}_{0.85-x-y-z}\text{Yb}_t\text{Tm}_x\text{Ho}_y\text{Er}_z\text{VO}_4$.

Ya que el canal azul se obtiene exclusivamente con Tm^{3+} , véase la Figura 6.8, este catión debe estar siempre incluido en cualquier sistema Ln,Yb:GdVO_4 para poder obtener emisión de luz blanca por UC. Por otra parte, según las asignaciones de las transiciones ópticas incluidas en las Figuras 6.8b y 6.8c, la contribución más importante en el canal rojo procede de Ho^{3+} , mientras que la emisión roja de Er^{3+} resulta ser exigua en esta matriz. Este punto ha podido confirmarse analizando los espectros visibles de UC de una selección de composiciones $\text{Gd}_{0.835-z}\text{Yb}_{0.15}\text{Tm}_{0.015}\text{Er}_z\text{VO}_4$, que se muestran en la Figura 6.12. Estos espectros revelan emisión significativa sólo en las regiones del azul y verde, siendo la emisión roja comparativamente muy débil, por lo que la presencia de Ho^{3+} resulta imprescindible en la formulación para obtener luz blanca. Por otra parte, el aumento de la concentración de Er^{3+} intensifica las emisiones verdes, pero simultáneamente induce la extinción de la emisión azul $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ del Tm^{3+} , sin que se consiga un aumento significativo de la intensidad de la banda roja $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ del Er^{3+} , lo que indica que debe limitarse la concentración de Er^{3+} a fin de equilibrar la emisión de luz blanca. Así pues, la aproximación que se ha seguido consiste en el

estudio de muestras activadas simultáneamente con Tm³⁺ (azul) y Ho³⁺ (verde y rojo), y eventualmente añadir pequeñas concentraciones de Er³⁺. Conviene notar que la UC del Ho³⁺ también proporciona cierta emisión verde.

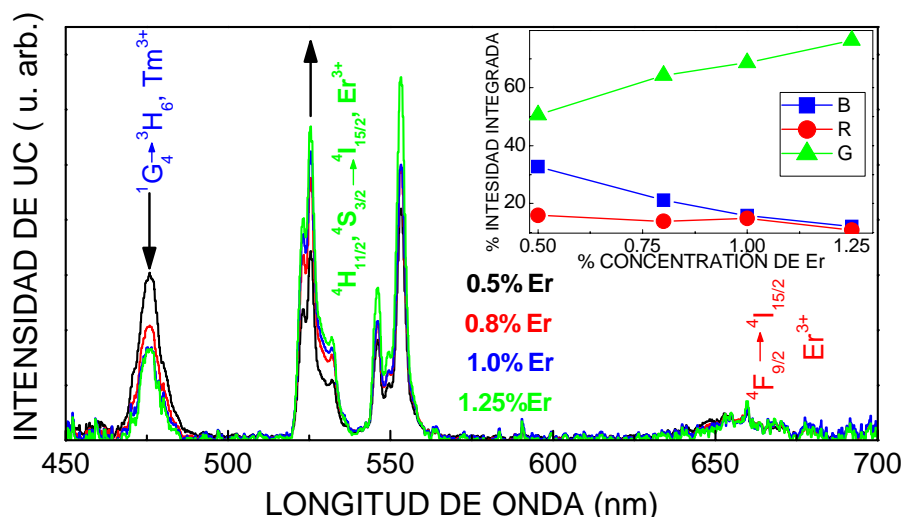


Figura 6.12. Espectros visibles de *upconversion* a 300 K para una selección de composiciones de muestras nanocrystalinas de Gd_{0.835-z}Yb_{0.15}Tm_{0.015}Er_zVO₄ HT-R@SiO₂, $z = 0.005$ (línea negra), 0.008 (línea roja), 0.010 (línea azul), 0.0125 (línea verde). Excitación NIR a $\lambda_{\text{exc}} = 980$ nm, con densidad de potencia de 160 W/cm². Para facilitar la comparación, el área total del espectro visible se ha normalizado a 1. El recuadro muestra la evolución de las intensidades integradas relativas de *upconversion* azul B (450-500 nm), verde G (520-580 nm) y roja R (600-750 nm).

En las muestras nanocrystalinas de composición Gd_{0.85-x-y}Yb_{0.15}Tm_xHo_yVO₄ HT-R@SiO₂ ($x = 0.01, 0.015, 0.02, 0.025$; $y = 0.002, 0.005, 0.008, 0.009, 0.010, 0.011, 0.012$) analizadas, el espectro visible de UC (Figura 6.13) muestra en todos los casos los tres grupos de bandas en 475 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ del Tm³⁺), 548-555 nm ($^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ del Ho³⁺) y 645-665 nm ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ del Ho³⁺), pero la distribución de sus intensidades relativas depende de las concentraciones de Tm³⁺ y Ho³⁺, y también está fuertemente afectada de forma no lineal con la potencia de excitación. Para las composiciones con $x > 0.01$ (Tm³⁺ > 1 % mol) se observó una extinción severa de la emisión roja correspondiente a la transición $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ del Ho³⁺, y por tanto no se han considerado en posteriores experimentos. La Figura 6.13a presenta la comparación entre los espectros de UC de las muestras con $y = 0.002, 0.008, 0.010$ (Ho³⁺ = 0.2, 0.8 y 1.0 % mol). Puede verse que el aumento en y conduce al reforzamiento de banda roja de Ho³⁺ en 645 - 665 nm, y a una clara disminución de la intensidad de la banda azul de Tm³⁺ en 475 nm. Un buen compromiso se encuentra en la composición Gd_{0.832}Yb_{0.15}Tm_{0.01}Ho_{0.008}VO₄, que proporciona una relación de intensidades RGB ya próxima a la deseada para generar luz blanca, y su color puede incluso controlarse variando la densidad de potencia de la

excitación. En la Figura 6.13b puede verse la comparación entre los espectros de UC de esta muestra bajo excitación con densidades de potencia de $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ y de $260 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, y en la Figura 6.13c la evolución de la distribución de las intensidades RGB con la densidad de potencia de excitación del láser de diodo. El aumento de la potencia de excitación produce una mejora significativa de la intensidad de emisión del canal azul del Tm^{3+} , mientras que la emisión del verde del Ho^{3+} se vuelve algo intensa, y la intensidad del canal rojo del Ho^{3+} se mantiene constante o disminuye moderadamente.

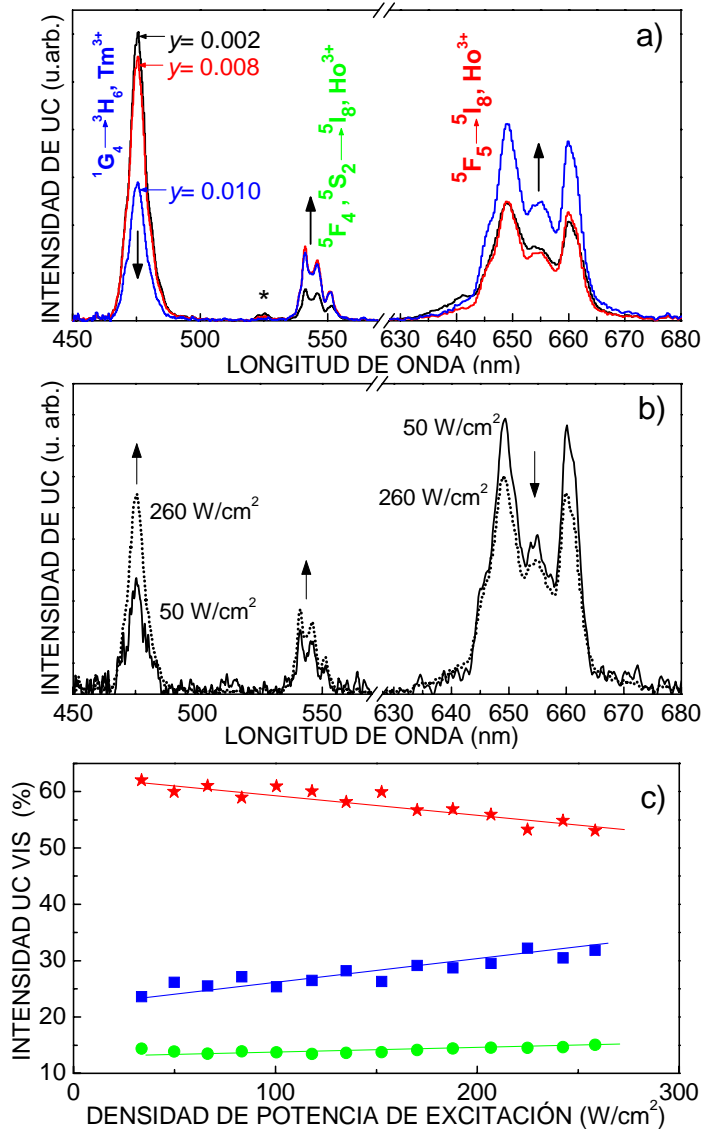


Figura 6.13. Espectros de *upconversion* visible a 300 K para una selección de muestras nanocristalinas de composiciones $\text{Gd}_{0.84-y}\text{Yb}_{0.15}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_y\text{VO}_4$ HT-R@ SiO_2 . Excitación con láser de diodo a $\lambda_{\text{EXC}} \sim 980 \text{ nm}$. a) Evolución con la concentración de Ho^{3+} , densidad de potencia de excitación de $260 \text{ W}/\text{cm}^2$; $y=0.002$ (negro), 0.008 (rojo), 0.010 (azul). * Indica la existencia de una pequeña contaminación de Er^{3+} . b) Comparación de la respuesta de *upconversion* de $\text{Gd}_{0.832}\text{Yb}_{0.15}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_{0.008}\text{VO}_4$ bajo la excitación del láser de diodo con densidad de potencia de $50 \text{ W}/\text{cm}^2$ (línea continua) y con $260 \text{ W}/\text{cm}^2$ (línea de puntos). c) Evolución de la distribución de las intensidades de las emisiones visibles de *upconversion* en $\text{Gd}_{0.832}\text{Yb}_{0.15}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_{0.008}\text{VO}_4$ con la densidad de potencia de excitación (*, emisión roja; ■, emisión azul; ●, emisión verde). El área total del espectro visible está normalizada a 1.

De los espectros de UC de las muestras de Gd_{0.84-y}Yb_{0.15}Tm_{0.01}Ho_yVO₄ HT-R@SiO₂, $y = 0.002$ a 0.015 , con diferentes balances de intensidad radiométrica de las bandas RGB, se determinaron las correspondientes coordenadas de color CIE 1931 (cf. sección 4.4). La Figura 6.14 ilustra la dependencia de estas coordenadas CIE con la variación de la concentración de Ho³⁺ y con la densidad de potencia de excitación del diodo láser. Con 260 W/cm² de densidad de potencia (línea A), el aumento de la concentración de Ho³⁺ desplaza el color de la luz emitida desde el azul (punto 1) al naranja (punto 6), de forma que, en el rango analizado, ciertas concentraciones intermedias tienen coordenadas CIE muy próximas al punto acromático. En el régimen de baja densidad de potencia de excitación, 50 W/cm², (línea B), el desplazamiento del color de la luz comienza en el púrpura-rojizo (punto 1) y acaba en el anaranjado-rojizo (punto 6).

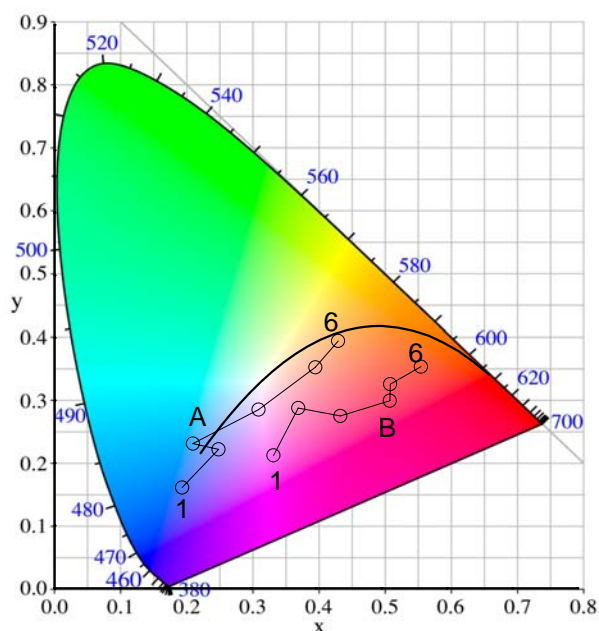


Figura 6.14. Variación de las coordenadas de color CIE 1931 de la emisión visible por *upconversion* de muestras nanocristalinas de composición Gd_{0.84-y}Yb_{0.15}Tm_{0.01}Ho_yVO₄ HT-R@SiO₂. Los puntos del 1 al 6 de izquierda a derecha sobre una misma línea corresponden a $y = 0.002, 0.005, 0.008, 0.010, 0.012, 0.015$. Las líneas A y B indican excitación con densidad de potencia de 260 W·cm⁻² y 50 W·cm⁻², respectivamente. La línea negra corresponde a la emisión de cuerpo negro.

Alternativamente, para una muestra con una concentración determinada de Ho³⁺ se observa también una variación en las coordenadas de color CIE cuando se cambia el régimen de excitación, véase que para $y = 0.002$ (punto 1) las coordenadas de color CIE se desplazan desde la zona púrpura a la azul con el incremento en la potencia de excitación, mientras que para $y = 0.015$ (punto 6) las coordenadas van desde el rojo al amarillo con el mismo incremento en la potencia de excitación. Este cambio en el color

de la emisión de UC promovido por el incremento en la potencia de excitación refleja que el proceso por el que se puebla el nivel emisor 1G_4 del Tm^{3+} (canal azul) está ganando efectividad con respecto a los que pueblan 5F_5 (canal rojo) y $^5F_4, ^5S_2$ (canal verde) del Ho^{3+} .

Las coordenadas de color CIE de la muestra con $y=0.010$ excitada con densidad de potencia de $260\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, (0.31, 0.29), así como las de la muestra con $y=0.005$ excitada con densidad de potencia $50\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, (0.37, 0.29), están próximas a la línea de emisión del cuerpo negro, pero para alcanzar las coordenadas de color de punto acromático, (0.33, 0.33), en ambos casos habría que incrementar la intensidad de la emisión por el canal verde. En este sentido, y de acuerdo con los resultados que se llevan vistos hasta el momento, los siguientes experimentos se llevan a cabo con muestras con $y \geq 0.009$, en regímenes de excitación con alta densidad de potencia. Adicionalmente, teniendo en cuenta que las intensidades de las emisiones verde y roja de Ho^{3+} evolucionan en sentido opuesto con el aumento en la densidad de potencia de excitación, tal como se vio en las Figuras 6.13b y 6.13c, la aproximación que ahora se escoge para mejorar el balance RGB es la introducción de cantidades muy pequeñas de Er^{3+} .

6.2.3 Sistemas sensibilizados con Yb^{3+} con tres Ln^{3+} activadores de *upconversion*

Se han analizado muestras que contienen simultáneamente tres Ln^{3+} activadores de UC, de composiciones $Gd_{0.84-y-z}Yb_{0.15}Tm_{0.01}Ho_yEr_zVO_4$ HT-R@SiO₂, con y en el rango 0.009 – 0.015 (concentración de Ho^{3+} desde el 0.9 hasta el 1.5 % mol) y z en el rango 0.001 – 0.003 (concentración de Er^{3+} desde el 0.1 al 0.3 % mol), de forma que sin extinguir de forma apreciable la emisión azul de 1G_4 del Tm^{3+} , esas muestras sean capaces de proporcionar luz verde adicional gracias a la emisión $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de Er^{3+} , emisión que por otra parte es muy eficiente.

En las muestras con la menor concentración de Er^{3+} ($z = 0.001$) las coordenadas de color van desde el naranja hasta el límite de la zona blanca con la verde para contenidos de Ho^{3+} desde $y = 0.009$ a 0.011, desplazamiento que es tanto más acentuado cuando mayor sea la densidad de la potencia de excitación, véase la Figura 6.15a. Esto significa que este nivel de dopado en Er^{3+} no es suficiente todavía para mejorar la calidad de la emisión de luz blanca.

En muestras con mayor contenido en Er³⁺, $z = 0.002$, las coordenadas de color van del blanco cálido al blanco prácticamente ideal (para $y = 0.009$), del rosado al blanco cálido (para $y = 0.010$) y del rojo al blanco cálido (para $y = 0.011$) con el incremento en la densidad de la potencia de excitación, véase la Figura 6.15b. En esta Figura puede observarse que la muestra nanocrystalina de composición Gd_{0.829}Yb_{0.15}Tm_{0.01}Ho_{0.009}Er_{0.002}VO₄ excitada con densidades de potencia entre 170 y 590 W/cm² tiene coordenadas de color muy próximas al punto acromático.

Sin embargo, el límite superior estudiado de dopado en Er³⁺ ($z = 0.003$) produce emisión con coordenadas de color en la zona verde, incluso en la muestra nanocrystalina con $y = 0.012$, Gd_{0.825}Yb_{0.15}Tm_{0.01}Ho_{0.012}Er_{0.003}VO₄, véase el símbolo correspondiente (la estrella) en la Figura 6.15a. En ausencia de Er³⁺, la muestra con esas mismas concentraciones de Ho³⁺ y Tm³⁺ produce emisión roja, según se vio en la Figura 6.14.

Así pues, se ha demostrado que el dopado controlado con una concentración muy pequeña Er³⁺ mejora la calidad de la luz blanca emitida por UC en muestras nanocrystalinas codopadas con Tm³⁺ y Ho³⁺ cuyo balance RGB es relativamente cercano al punto acromático.

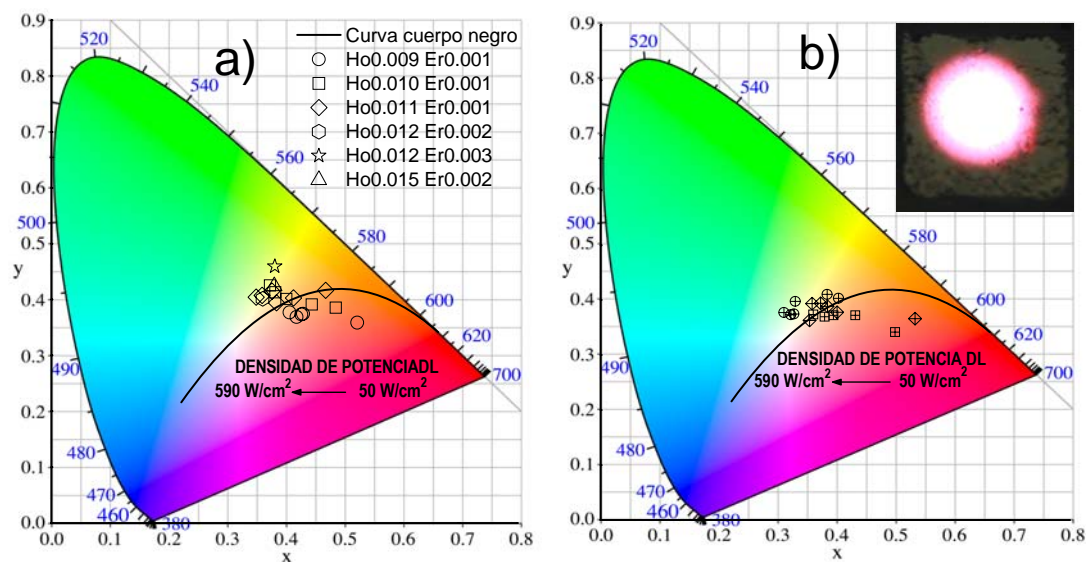


Figura 6.15. Variación de las coordenadas CIE 1931 en muestras nanocrystalinas:
 a) Gd_{0.838-y-z}Yb_{0.15}Tm_{0.01}Ho_yEr_zVO₄ HT-R@SiO₂: $y = 0.009$, $z = 0.001$ (círculos); $y = 0.010$, $z = 0.001$ (cuadrados); $y = 0.011$, $z = 0.001$ (diamantes); $y = 0.012$, $z = 0.002$ (hexágonos); $y = 0.012$, $z = 0.003$ (estrellas); $y = 0.015$, $z = 0.002$ (triángulos). a) Gd_{0.838-y}Yb_{0.15}Tm_{0.01}Ho_yEr_{0.002}VO₄ HT-R@SiO₂: $y = 0.009$ (círculos con cruz), $y = 0.010$ (cuadrados con cruz), $y = 0.011$ (diamantes con cruz). El recuadro muestra la imagen digital de la luz blanca emitida por los nanocrystalinos Gd_{0.829}Yb_{0.15}Tm_{0.01}Ho_{0.009}Er_{0.002}VO₄, excitados con 260 W·cm⁻². Para una misma muestra, los puntos de derecha a izquierda corresponden a densidades de potencia de excitación desde 50 hasta 590 W·cm⁻². La línea corresponde a la emisión de cuerpo negro. En todos los casos la longitud de onda del diodo láser es $\lambda_{\text{exc}} \sim 980$ nm.

A la vista de los resultados desarrollados a lo largo de toda la sección 2 de este Capítulo puede concluirse que los vanadatos nanocristalinos preparados por síntesis hidrotermal Ln,Yb:GdVO_4 ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$), muestran emisión visible en los canales rojo, verde y azul, producida por UC de la excitación infrarroja ($\lambda_{\text{EXC}} \sim 980 \text{ nm}$) de un láser de diodo. Se produce una mejora significativa en la intensidad de la luz visible emitida por UC cuando los nanocristales hidrotermales se someten a recocido a 600°C durante 5 h seguido del recubrimiento de su superficie con una capa de espesor uniforme de 5 nm de SiO_2 amorfo. El ajuste de las concentraciones de Yb^{3+} y de los Ln^{3+} en las muestras $\text{Ln,Yb:GdVO}_4 \text{ HT-R@SiO}_2$ permite controlar el color de la luz visible emitida por UC, y la generación de luz blanca compuesta por la mezcla de luces roja-verde, azul y verde, emitidas por $\text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ y Er^{3+} , respectivamente. La muestra $\text{Gd}_{0.829}\text{Yb}_{0.15}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_{0.009}\text{Er}_{0.002}\text{VO}_4$ produce luz blanca con coordenadas de color muy cercanas a las ideales del punto acromático cuando se excita con densidades de potencia en el rango de 170 a $590 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

6.2.4 Mecanismos de *upconversion* en vanadatos nanocristalinos Ln,Yb:GdVO_4

Con objeto de proporcionar un cierto entendimiento cualitativo de los procesos de emisión por UC tras excitación en el infrarrojo cercano ($\lambda_{\text{EXC}} \sim 980 \text{ nm}$), los esquemas que se proponen de transferencia de energía, excitación y desexcitación entre los niveles de energía del sensibilizador Yb^{3+} y cada Ln^{3+} activador ($\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) responsables de la población de los niveles de energía emisores, en cada caso, aparecen en la Figura 6.10.

En la población de $^1\text{G}_4$ del Tm^{3+} están implicados procesos secuenciales de transferencia de energía de tres fotones desde el estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ del Yb^{3+} . En un primer paso la transferencia de energía excita Tm^{3+} a $^3\text{H}_5$, y por relajación multifonónica desde ese estado excitado se puebla $^3\text{F}_4$, después una segunda transferencia de energía excita Tm^{3+} a $^3\text{F}_2$, que se relaja poblando los niveles emisores en el infrarrojo $^3\text{F}_3$ y $^3\text{H}_4$, y finalmente la tercera transferencia de energía puebla el nivel $^1\text{G}_4$, que proporciona la emisión azul. En las nanopartículas de los vanadatos Tm,Yb:GdVO_4 la fuerte intensidad de la emisión infrarroja en $\sim 800 \text{ nm}$ correspondiente a la transición $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ es una indicación de que la población de $^3\text{H}_4$ está muy favorecida, por relajación desde $^3\text{F}_2$ y por decaimiento no-radiativo después de la segunda transferencia de energía desde el estado $^2\text{F}_{5/2}$ del Yb^{3+} . Este último mecanismo para poblar $^3\text{H}_4$ puede ser especialmente efectivo en las nanopartículas de Tm,Yb:GdVO_4 , ya que la diferencia de energía de

$\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ se ajusta a la energía de los fonones de los grupos OH⁻ adsorbidos en la superficie de las nanopartículas. La elevada densidad de potencia de excitación que se necesita para poblar de forma efectiva el nivel emisor en el canal azul $^1\text{G}_4$ se explica entonces como debida a la población privilegiada de $^3\text{H}_4$.

En el caso de Ho³⁺, el nivel emisor en el verde $^5\text{F}_4$ se puebla inicialmente por dos transferencias de energía sucesivas desde el estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ del Yb³⁺ a Ho³⁺, y por relajación no-radiativa se pueblan $^5\text{S}_2$, que también emite en el canal verde, y el nivel $^5\text{F}_5$, que emite en el rojo. La fuerte intensidad de la emisión roja $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ con respecto a las bandas verdes $^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ apunta a un decaimiento muy efectivo desde $^5\text{F}_4$ a $^5\text{F}_5$, cuyo origen vendría dado por la semejanza entre la separación energética entre esos estados, $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, y la energía de los fonones de los grupos OH⁻.

La población de $^4\text{F}_{7/2}$ de Er³⁺ se produce mediante dos transferencias de energía casi resonantes sucesivas desde el estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ del Yb³⁺, la primera de las cuales excita Er³⁺ al estado intermedio $^2\text{H}_{11/2}$ y la segunda lo hace a $^4\text{F}_{7/2}$, aunque los procesos entre niveles de Er³⁺ también pueden jugar un cierto papel. Los niveles emisores inferiores, $^2\text{H}_{11/2}$ y $^4\text{S}_{3/2}$ en el verde, y $^4\text{F}_{9/2}$ en el rojo, se pueblan por relajación multifonónica desde $^4\text{F}_{7/2}$. La emisión verde predominante, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, se explica según lo anterior, ya que como el multiplete emisor en el rojo $^4\text{F}_{9/2}$ se poblaría por relajación no-radiativa desde $^4\text{S}_{3/2}$ su intensidad será menor.

Aunque algunos de los anteriores mecanismos de población de niveles emisores por UC en los vanadatos nanocristalinos Ln,Yb:GdVO₄ apuntan a ciertas modificaciones con respecto a los clásicos en los monocristales equivalentes, que estarían asociados fundamentalmente a la naturaleza de la superficie de los nanocristales, la evaluación de la dependencia de la intensidad medida de las bandas de UC (P_{UC}) con respecto a la potencia de excitación o bombeo en el infrarrojo (P_{B}) puede proporcionar cierta información acerca del orden de los procesos implicados, su origen e intensidad. Tal como se indicó en la sección 2.2, comúnmente se supone que esta proporcionalidad sigue una ley $P_{\text{UC}} \propto P_{\text{B}}^m$. Bajo un régimen de baja potencia de excitación, la población electrónica de los estados excitados intermedios es baja, y la UC por transferencia de energía (ETU) es el único mecanismo contribuyente; en este caso m representa el número de fotones que se requieren para poblar el estado de energía superior, esto es, $m = 3$ para $^1\text{G}_4$ de Tm³⁺, y $m = 2$ para $^5\text{F}_4$ de Ho³⁺ y $^4\text{F}_{7/2}$ de Er³⁺. Con regímenes de alta potencia de excitación la absorción de estado excitado

(ESA) contribuye de forma eficiente a la excitación de la UC, y entonces el valor que se espera para m disminuye tendiendo a 1,¹² véase la Tabla 2.1.

Las representaciones doble-logarítmicas de las intensidades integradas para las bandas de UC azul (Tm^{3+}), verde (Ho^{3+}), roja (Ho^{3+}) e infrarroja (Tm^{3+}) de la muestra $\text{Gd}_{0.832}\text{Yb}_{0.15}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_{0.008}\text{VO}_4$ tienen pendientes de $m = 1.45$, 1.36, 1.16 y 1.18, respectivamente, véase esas representaciones en la Figura 6.16. Aunque en el caso presente la principal fuente de excitación es la transferencia de energía desde Yb^{3+} , lo que limita la aplicación del modelo indicado para regímenes de alta potencia de excitación, los resultados obtenidos están dentro del orden esperado en relación al número de fotones requeridos para salvar las diferencias energéticas existentes en la configuración electrónica de cada Ln^{3+} activador de UC

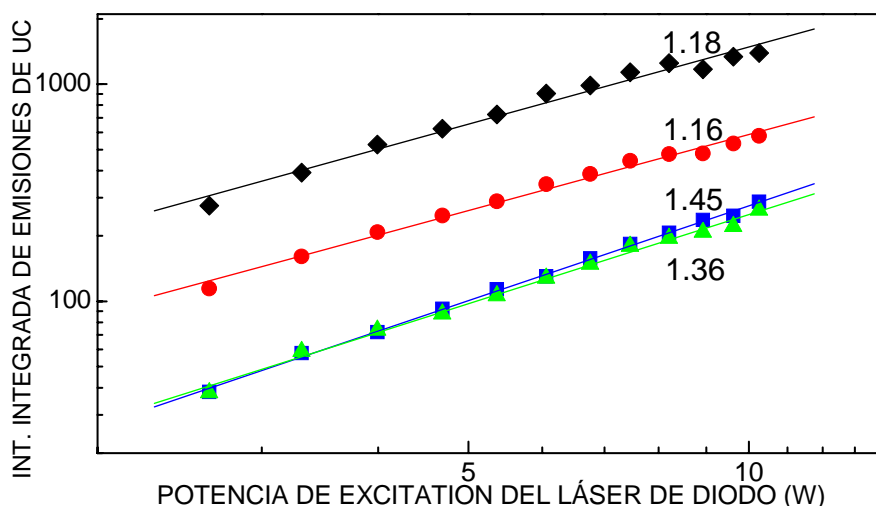


Figura 6.16. Dependencia con la potencia de excitación de las intensidades integradas de *upconversion* a 300 K de las bandas de: Tm^{3+} en el canal azul a 475 nm (cuadrados), Ho^{3+} en el verde a 540-555 nm (triángulos), Ho^{3+} en el rojo a 645-665 nm (círculos), y Tm^{3+} en el infrarrojo a 800 nm (diamantes), en la muestra $\text{Gd}_{0.832}\text{Yb}_{0.15}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_{0.008}\text{VO}_4$ HT-R@ SiO_2 .

6.3 Caracterización óptica de láminas Ln,Yb:REVO_4

En esta sección se describirán las propiedades espectroscópicas de las láminas delgadas preparadas por depósito mediante *spray*-pirólisis (véase la sección 4.1.3), para las que se utilizaron partículas Ln,Yb:REVO_4 (RE= Y, Gd) preparadas por los métodos hidrotermal (sección 4.1.1) y de co-precipitación (sección 4.1.2). La caracterización previa (fase cristalina de las partículas empleadas, morfología, transparencia etc.) de estas láminas se incluyó en la sección 5.5.

6.3.1 Láminas delgadas preparadas con partículas Er,Yb:YVO₄ sintetizadas por co-precipitación

Las partículas coloidales Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄ tal cual se obtienen por co-precipitación poseen una eficiencia de UC no detectable por el sistema de medida utilizado. Con el conocimiento previo sobre el efecto del recocido en las partículas hidrotermales, los productos de la co-precipitación se sometieron asimismo a un tratamiento térmico, que posibilitó la medida de la emisión por UC. La Figura 6.17 presenta la evolución de los espectros de UC de la muestra en polvo anterior tras recocidos de 10 h a temperaturas crecientes, 400, 600 y 800 °C. La intensidad de las bandas en el canal verde entre 520-565 nm correspondientes a las transiciones $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ del Er³⁺ experimenta un aumento a medida que lo hace la temperatura del recocido.

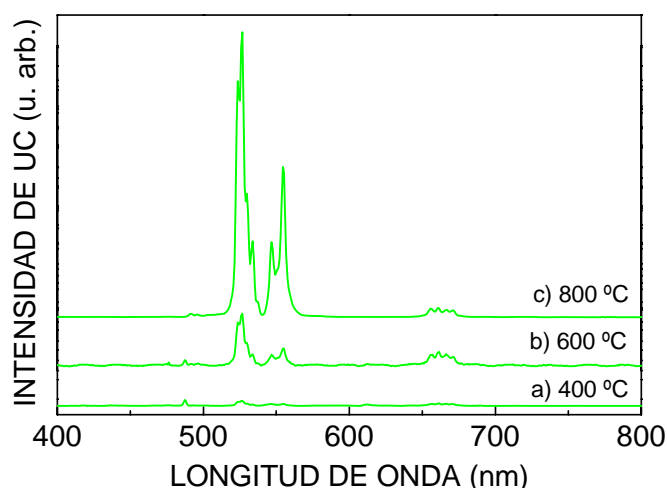


Figura 6.17. Evolución de la intensidad del espectro de *upconversion* de la muestra en polvo Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄ sintetizada por co-precipitación y recocida durante 10 h a temperaturas crecientes de: a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C.

Para la preparación de láminas delgadas se eligió la muestra tratada a 800 °C durante 10 h, que presentaba buena eficiencia de UC. Después la muestra se molió y dispersó en etilenglicol (sección 5.3.1). En la Figura 6.18 puede verse la emisión verde de la lámina delgada preparada con esa muestra. Siguiendo la metodología descrita en la literatura para láminas de YAG¹³ y vanadatos¹⁴ se registraron los espectros de UC de la lámina delgada tras una serie adicional de recocidos hasta 1000 °C. La Figura 6.19 muestra la comparación de los espectros correspondientes. Puede observarse que el recocido posterior al depósito por *spray* no influye significativamente en la optimización de la emisión de UC, por lo que se puede prescindir del mismo.

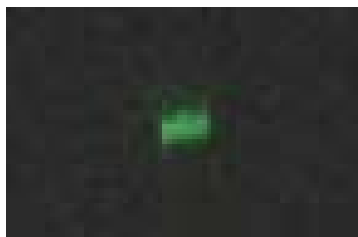


Figura 6.18. *Upconversion* verde emitida por una lámina delgada de $\text{Y}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ fabricada mediante *spray*.

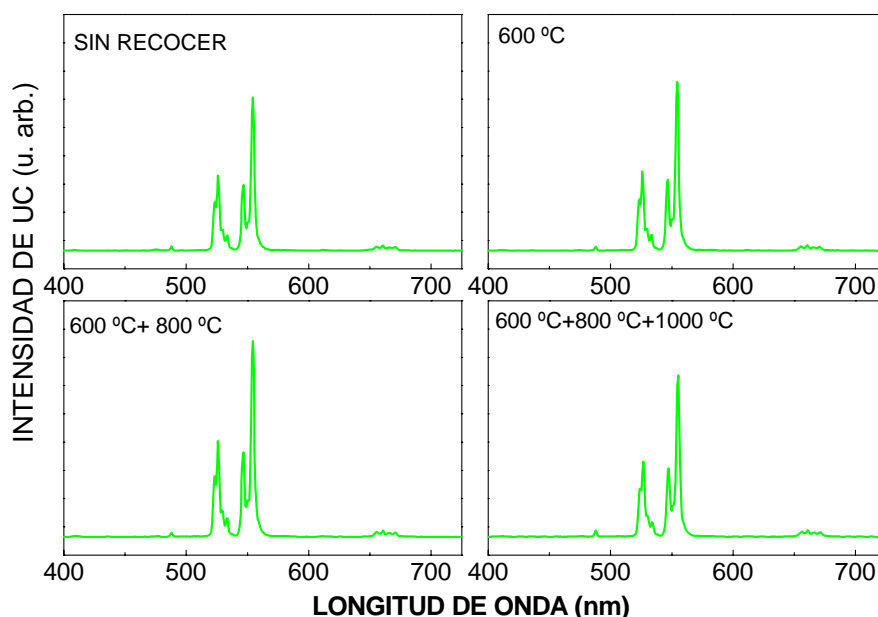


Figura 6.19. Comparación de la emisión de *upconversion* de una lámina delgada de $\text{Y}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ fabricada por depósito mediante *spray* sobre un sustrato de cuarzo antes y después de ser sometida a tratamientos de recocido sucesivos a 600, 800 y 1000 °C durante 5 h. Las bandas verdes observadas entre 520 y 565 nm corresponden a las transiciones $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ del Er^{3+} . La densidad de excitación es $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La Figura 6.20 muestra la comparación de los espectros de UC de láminas delgadas de composiciones $\text{Y}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ y $\text{Gd}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ preparadas mediante *spray* empleando partículas sintetizadas por co-precipitación y por el método hidrotermal, respectivamente. Debido al carácter isoestructural de YVO_4 y GdVO_4 no se esperan diferencias significativas asociadas al cambio de la matriz. Sin embargo, aunque en ambos casos la distribución espectral es completamente equivalente, con las mismas condiciones experimentales de excitación y detección, y con la misma concentración de sensibilizador Yb^{3+} y de activador Er^{3+} , la lámina delgada preparada con partículas hidrotermales tiene una eficiencia de UC mucho mayor. Esto puede deberse a que la síntesis hidrotermal se prolongó durante 24 h, un tiempo que permite que las partículas adquieran mejor cristalinidad y morfologías más perfectas, de manera que el resultado final es una mejor eficiencia radiativa que en el caso de la síntesis por co-precipitación, véase la sección 5.5.

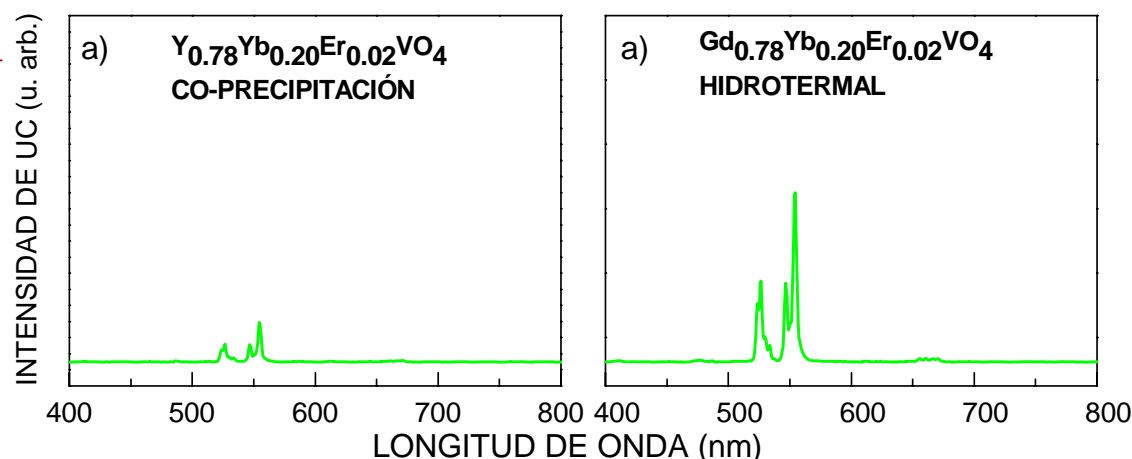


Figura 6.20. Comparación de los espectros de *upconversion* de las láminas delgadas preparadas a partir de partículas sintetizadas a) por co-precipitación, Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄, y b) mediante el método hidrotermal, Gd_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO₄. En ambos casos las láminas se prepararon mediante *spray*.

6.3.2 Otras láminas delgadas preparadas: Tm,Yb:YVO₄ y Ho,Yb:YVO₄

Siguiendo la misma metodología experimental de síntesis por co-precipitación y depósito por *spray*, se fabricaron láminas delgadas de composiciones Y_{0.78}Yb_{0.20}Tm_{0.02}VO₄ y Y_{0.78}Yb_{0.20}Ho_{0.02}VO₄. Las Figuras 6.21a y 6.22a muestran los espectros de transmisión medidos entre 300 y 800 nm, y las Figuras 6.21b y 6.22b los espectros de UC de estas láminas. La banda centrada en $\lambda \sim 475$ nm, con la imagen de la luz azul emitida ilustrada en el recuadro de la Figura 6.21b, corresponde a la transición $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ del Tm³⁺ y la banda centrada en $\lambda \sim 655$ nm, con la imagen de la luz roja emitida en el recuadro de la Figura 6.22b, corresponde a la transición $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ del Ho³⁺.

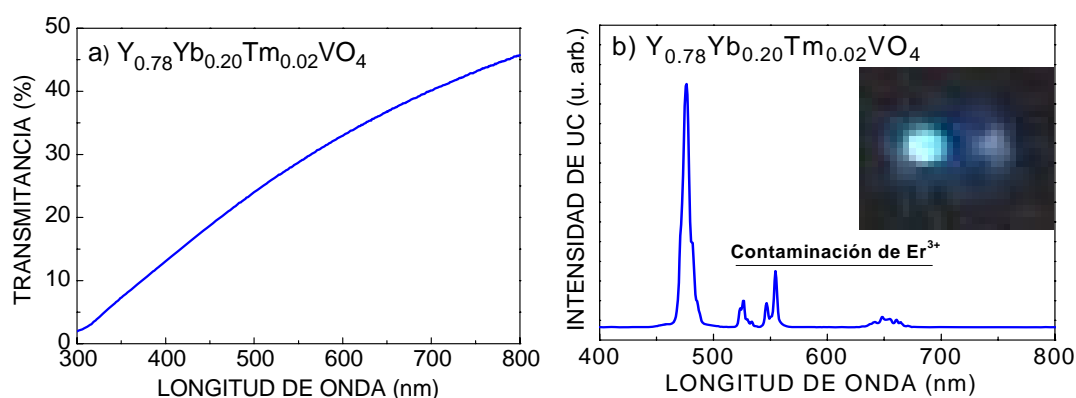


Figura 6.21. a) Transparencia de la lámina delgada de Y_{0.78}Yb_{0.20}Tm_{0.02}VO₄ fabricada por depósito por *spray*. b) Espectro de *upconversion*, donde se observa la transición $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ del Tm³⁺ junto a otras bandas debidas a la contaminación con Er³⁺. El recuadro muestra la imagen digital de la emisión.

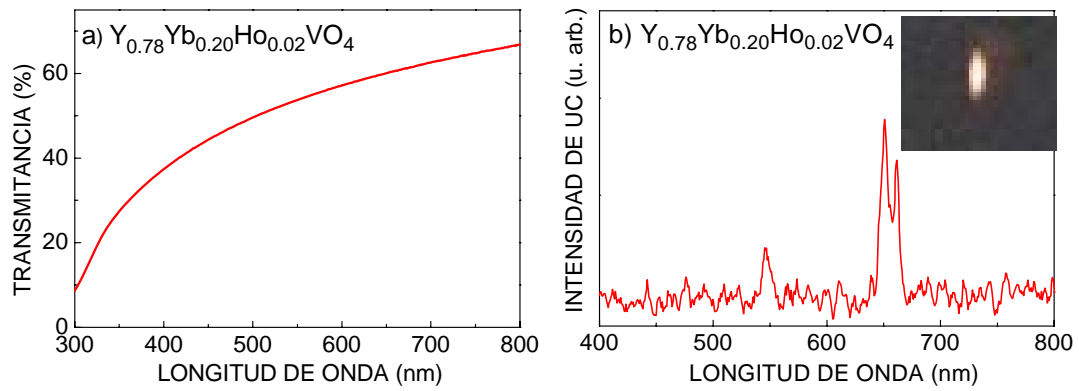


Figura 6.22. a) Transparencia de la lámina delgada de $\text{Y}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Ho}_{0.02}\text{VO}_4$ fabricada por depósito por *spray*. b) Espectro de *upconversion*, donde se observa la transición $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ del Ho^{3+} . El recuadro muestra la imagen digital de la emisión.

En resumen, se ha demostrado la viabilidad de preparar distribuciones bidimensionales de las partículas preparadas tanto por el método hidrotermal como mediante co-precipitación. Las primeras poseen mayor eficiencia de *upconversion* presumiblemente debido a la mejor cristalinidad de los compuestos hidrotermales, sin que los tratamientos de recocido posteriores al depósito de las láminas cambien esta situación.

Referencias

- ¹ M. J. D. Esser, D. Preussler, E. H. Bernhardt, C. Bolling, M. Posewang, “Diode-end-pumped Tm:GdVO₄ laser operating at 1818 and 1915 nm”, *Appl. Phys. B* **97** 351-356 (2009).
- ² A. I. Zagumennyi, V. A. Mikhailov, V. I. Vlasov, A. A. Sirotkin, V. I. Podreshetnikov, Yu. L. Kalachev, Yu. D. Zavartsev, S. A. Kutovoi, I. A. Shcherbakov, “Diode-Pumped Lasers Based on GdVO₄ Crystal”, *Laser Physics* **13** 311-318 (2003).
- ³ R. Lisiecki, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, M. Sobczyk, P. Cerný, J. Šulc, H. Jelínková, Y. Urata, M. Higuchi, “Comparative optical study of thulium-doped YVO₄, GdVO₄, and LuVO₄ single crystals”, *Phys Rev B* **74** 035103-035117 (2006).
- ⁴ Y. Yang, B. Yao, B. Chen, C. Wang, G. Ren, X. Wang, “Judd-Ofelt analysis of spectroscopic properties of Tm³⁺, Ho³⁺ doped GdVO₄ crystals”, *Opt. Mater.* **29** 1159-1165 (2007).
- ⁵ F. S. Ermeneux, C. Goutaudier, R. Moncorgé, M. T. Cohen-Adad, M. Bettinelli, E. Cavalli, “Growth and fluorescence properties of Tm³⁺ doped YVO₄ and Y₂O₃ single crystals”, *Opt. Mater.* **8** 83-90 (1997).
- ⁶ R. Lisiecki, B. Macalik, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, B. Nowak, W. Ryba-Romanowski, J. K. Jabczynski, T. Lukasiewicz, “Influence of impurities and thermal treatment on spectroscopic properties and laser performance of thulium-doped yttrium vanadate crystals”, *Appl. Phys. B* **90** 477-483 (2008).
- ⁷ J. M. Cano-Torres, M. Rico, X. Han, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, V. Petrov, U. Griebner, X. Mateos, P. Koopmann, C. Kränkel, “Comparative study of crystallographic, spectroscopic, and laser properties of Tm³⁺ in NaT(WO₄)₂ (T= La, Gd, Y and Lu) disordered crystals”, *Phys. Rev. B* **84** 174207-174222 (2011).
- ⁸ S. Gołab, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, T. Łukasiewicz, M. Swirkowicz, W. Ryba-Romanowski, “Spectroscopy of YVO₄:Ho³⁺ Crystal”, *Appl. Phys. B* **74** 237-241 (2002).
- ⁹ C. Bertini, A. Toncelli, M. Tonelli, E. Cavalli, N. Magnani, “Optical spectroscopy and laser parameters of GdVO₄:Er³⁺”, *J. Lumin.* **106** 235-242 (2004).
- ¹⁰ Y. T. Nien, K. M. Chen, I. G. Chen, “Improved Photoluminescence of Y₃Al₅O₁₂:Ce Nanoparticles by Silica Coating”, *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 1688-1691 (2010).
- ¹¹ L. J. Qin, X. L. Meng, H. Y. Shen, L. Zhu, B. C. Xu, L. X. Huang, H. R. Xia, P. Zhao, G. Zheng, “Thermal conductivity and refractive indices of Nd:GdVO₄ crystals”, *Cryst. Res. Technol.* **38** 793-797 (2003).
- ¹² M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, “Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems”, *Phys. Rev. B* **61** 3337-3346 (2000).
- ¹³ A. Revaux, G. Dantelle, N. George, R. Seshadri, T. Gacoin, J. P. Boilot, “A protected annealing strategy to enhanced light emission and photostability of YAG: Ce nanoparticle-based films”, *Nanoscale* **3** 2015-2022 (2011).

¹⁴ G. Mialon, S. Turkan, G. Dantelle, D. P. Collins, M. Hadjipanayi, T. Gacoin, A. Alexandrou, J. P. Boilot, “High Upconversion Efficiency of YVO₄:Yb,Er Nanoparticles in Water down to the Single-Particle Level”, *J. Phys. Chem.* **114** 22449–22454 (2010).

CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes de este trabajo son:

1. La síntesis hidrotermal a temperatura moderada (185 °C) y presión autógena, con pH en el rango 4-10 y a partir de NH_4VO_3 y nitratos (NITs) o cloruros (CLRs) de lantánidos (Ln^{3+}) como reactivos produce micro- y nanopartículas cristalinas de composición $\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x\text{VO}_4$ y estructura tetragonal de tipo zircón. La morfología de estas partículas depende del grado de protonación e hidratación de los precursores moleculares de V^{5+}O_x que inicialmente se forman en la solución, según el pH, sin que el empleo de los correspondientes NITs o CLRs suponga diferencias relevantes. Con $4 \leq \text{pH} \leq 7$ los materiales hidrotermales están constituidos por mezclas de nanopartículas con formas poliédricas tridimensionales, nanobarras, nanocintas y nanotubos. Con $\text{pH} \sim 7$ predominan los nanocristales poliédricos de sección cuadrada y rectangular ($\sim 20\text{-}35$ nm de lado), y con $\text{pH} \sim 10$ sólo aparece la morfología tipo nanohuso ($\sim 10\text{-}30$ nm de diámetro y hasta 100 nm de largo), con distribución de tamaño muy homogénea.
2. A una temperatura determinada de síntesis hidrotermal las dos variables que controlan el tamaño de partícula de $\text{Ln}:\text{GdVO}_4$ son el pH del medio y el tiempo de reacción t . El tamaño de los dominios cristalinos (D_{DRX}) de las partículas aumenta con t según la secuencia $\text{pH } 10 < \text{pH } 7 < \text{pH } 4$, e inversamente, la superficie específica del material hidrotermal disminuye en ese mismo orden. La síntesis hidrotermal produce aglomeración de las nanopartículas, y el número medio de éstas en un agregado (ANN por las siglas en inglés de *average agglomeration number*) aumenta notablemente en el orden $\text{AAN}_{\text{pH}10} < \text{AAN}_{\text{pH}4} < \text{AAN}_{\text{pH}7}$, esto es $\text{Ln}:\text{GdVO}_4$ preparado con pH neutro produce agregados constituidos por mayor número de nanopartículas, que por otra parte tienen dominios cristalinos más pequeños, que $\text{Ln}:\text{GdVO}_4$ preparado con pH 4.
3. Los espectros de excitación y emisión de la fotoluminiscencia de los multipletes $^3\text{H}_4$ y $^3\text{F}_4$ del Tm^{3+} incorporado en los nanocristales hidrotermales $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$ son similares a los observados en monocristales, esto es, la dimensión nanométrica hasta los tamaños estudiados en este trabajo no modifica la distribución de los niveles de energía del Tm^{3+} en la matriz de GdVO_4 . Por el contrario, el análisis de la vida media de su fotoluminiscencia muestra que existen diferencias

significativas en la eficiencia radiativa de estos niveles con respecto a los monocristales.

4. La evolución temporal de la intensidad de la fotoluminiscencia del Tm^{3+} en los productos de la síntesis hidrotermal se ha reproducido analíticamente mediante la suma de dos regímenes exponenciales, asignados al decaimiento de iones Tm^{3+} próximos a la superficie y en el interior del nanocristal. Mientras que el primer valor es específico de los nanocristales, el segundo es consistente con el resultado obtenido en monocristales. Para la concentración más baja de Tm^{3+} estudiada (0.2% mol) la distancia promedio entre iones Tm^{3+} , así como con respecto a la superficie es grande, y los decaimientos obtenidos son exponenciales simples. En este caso los valores más elevados, $\tau(^3\text{H}_4) = 155 \mu\text{s}$ y $\tau(^3\text{F}_4) = 990 \mu\text{s}$, son muy próximos a las vidas medias radiativas para Tm^{3+} en GdVO_4 monocristalino, $\tau_{\text{RAD}}(^3\text{H}_4) = 174 \mu\text{s}$ y $\tau_{\text{RAD}}(^3\text{F}_4) = 1034 \mu\text{s}$. Las vidas medias de los multipletes $^3\text{H}_4$ y $^3\text{F}_4$ evolucionan siguiendo la secuencia $\tau_{\text{pH}10} < \tau_{\text{pH}4} < \tau_{\text{pH}7}$. La conservación de los tiempos de vida media de fluorescencia, y por tanto la eficiencia de las emisiones, en las muestras preparadas con pH 7 está asociada a la presencia de agregados voluminosos con un número elevado de nanopartículas, lo que supone el beneficio de una morfología cercana a la del monocristal.
5. La eficiencia radiativa de los multipletes del Ln^{3+} se recupera parcialmente de diversas maneras:
 - a) La agregación de los nanocristales conduce a la recuperación de la eficiencia radiativa de los niveles excitados del Ln^{3+} , que tienen un comportamiento más parecido al de los monocristales, que es el caso de los vanadatos hidrotermales sintetizados a pH 7. Pero este método no es deseable ya que elimina la dimensión nanométrica de los productos de la síntesis hidrotermal.
 - b) El recocido a 600 °C durante 5 h tras la síntesis hidrotermal recupera en buena medida la eficiencia radiativa del Ln^{3+} . Diversos factores contribuyen a esta mejora:
 - i) Eliminación de agua, proveniente del medio de síntesis, y del NO_3^- , cuando se utilizan NITs como reactivos, lo que supone la desaparición de centros de recombinación no radiativa.

- ii) Mejora la cristalinidad de la superficie de la nanopartícula, esto es, disminuye el número de defectos cristalinos que modificaban el entorno de los Ln^{3+} cercanos a la superficie, y que favorecían la desexcitación no radiativa de los mismos.
- c) El recubrimiento de la superficie de las nanopartículas con una capa de 5 nm de SiO_2 amorfo introduce una mejora significativa adicional en la eficiencia radiativa del Ln^{3+} , y en consecuencia en la eficiencia del proceso de *upconversion*. Este efecto se ha atribuido a la combinación de:
 - i) El aumento de la distancia entre los centros emisores Ln^{3+} en el interior de los nanocristales y los centros inhibidores de la luminiscencia en la nueva superficie generada por el recubrimiento.
 - ii) La mejora de la eficiencia de extracción de luz en la intercara $\text{Ln-Yb:GdVO}_4/\text{SiO}_2$, debida a que el índice de refracción n del recubrimiento de SiO_2 ($n = 1.980\text{-}2.053$) es intermedio entre el del GdVO_4 ($n = 1.971\text{-}2.192$) y el del aire ($n = 1$).
- 6. El color de la luz emitida mediante *upconversion* tras excitación en el NIR de los nanocristales de vanadatos sensibilizados con Yb^{3+} y codopados con activadores Ln^{3+} (Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}) puede ser modificado mediante el control de la composición y la densidad de potencia de la excitación. La concentración óptima del sensibilizador Yb^{3+} para la excitación de *upconversion* es del 15 % mol. Los nanocristales de composición $\text{Gd}_{0.829}\text{Yb}_{0.15}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_{0.009}\text{Er}_{0.002}\text{VO}_4$ presentan propiedades óptimas para preparar pantallas excitadas ópticamente, produciendo luz blanca por *upconversion* con coordenadas CIE muy cercanas al punto acromático, bajo excitación con luz de 980 nm de densidad de potencia de $170\text{-}590 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. El depósito por *spray* ha permitido la preparación de láminas delgadas, tanto con partículas sintetizadas hidrotermalmente como por co-precipitación. Las láminas producidas con partículas sintetizadas por el primer método poseen mayor eficiencia de *upconversion* presumiblemente debido a la mejor cristalinidad de los compuestos hidrotermales.

Apéndice 1

ENGLISH SYNOPSIS

Overview

In recent years *nanoscience* and *nanotechnology* have become important fields in physics, chemistry, engineering, biology, etc. Nanoscience is the study of physical properties and phenomena of materials with sizes in the nanometer scale, where the properties can differ significantly from those at a larger scale. Nanotechnology, on the other hand, focuses on the design, characterization, production and application of structures, systems and devices at the nanometer scale. The term *nanomaterials* covers a variety of nanostructures, with zero dimension 0D (quantum dots), 1D (nanowires, nanorods, nanotubes), 2D (arrays of nanoparticles, surfaces and thin films) and 3D (nanocrystal-polymer nanocomposites, for instance). Generally, the particles from 1 to 100 nm are named as *nanoparticles*, but more broadly they can be regarded as the particles smaller than those called conventionally “submicron particles”, and concretely smaller than the wavelength of visible light (its lowest limit is about 400 nm) as a measure, which need to be treated differently than the submicron particles.

Dielectric crystalline nanoparticles doped with optically active trivalent lanthanides (hereafter Ln-NPs) are systems in which the spectroscopic properties derived from the specific features of the $\text{Ln}^{3+} 4f$ electronic transitions can be modified via dimensionality and shape effects. Given the localized nature of $4f$ orbitals, changes in the local environment around Ln^{3+} centers induced by size reduction rather than altering the energy levels of $4f^N$ states influence the dynamics of the luminescence. Consequently, emission lifetimes, luminescence efficiency and concentration quenching can change substantially with regards to their bulk counterparts.

Ln-NPs offer noteworthy advantages over other types of currently developed fluorescent nanolabels, such as semiconductor quantum dots and hybrid inorganic-organic dye-based structures, namely sharp emission bands and long fluorescence lifetimes (from μs to several ms), as well as low toxicity and resistance to photochemical damage. Furthermore, Ln-NPs constituted by proper host and Ln-doping combinations can be excited with near-infrared (NIR) light to generate emissions of higher energy, typically in the visible (VIS) range, via sequential photon upconversion (UC) mechanisms within discrete Ln^{3+} energy levels, which involve more than one absorbed photon per emitted photon. Due to the long lifetimes of Ln^{3+} energy levels, the optical power required for excitation of Ln-doped upconverting nanoparticles (for simplicity hereafter Ln-UCNPs) is much lesser than in the case of two photon

absorption commonly used for excitation of quantum dots and organic dyes, and therefore relatively inexpensive continuous-wave diode lasers can be used as excitation sources of Ln-UCNPs instead of the powerful ultrashort pulsed lasers required for the above indicated cases. Owing to these advantages, Ln-UCNPs have evolved as a quickly growing field giving the opportunity for new photonic applications, which can be grouped in two main topics. The first is the development of ultrasensitive markers, for security and in a wide range of bioimaging-related techniques going from intracellular imaging and selective cancer cell detection to thermal sensing. The second topic addresses the fabrication of color panel displays and the technology related to white light generation, which is achieved by an adequate balance of red, green and blue (RGB) UC emitted lights. White light by RGB emissions mix from Ln-UCNPs constitutes an alternative to other developed white light systems, for instance combined yellow-blue light sources, as GaN LEDs coated with Ce-YAG thin films, white OLEDs or ultrasmall CdSe nanocrystals. Anyway, for any of intended applications, the critical requirement is to develop materials with intense visible luminescence.

However, UC emissions of Ln-UCNPs have usually lesser radiative efficiency than monocrystal counterparts, and this fact supposes a practical limitation for photonic applications. By choosing low-phonon matrices, for instance halides, which minimize multiphonon desexcitation probabilities, instead of oxides, this problem could be overcome to some extent. In fact, up to now nanocrystalline Ln-doped fluorides with the general formula NaREF_4 (RE= transparent rare earth) constitute the forefront in UC fluorescence bioimaging-related research. However, halide-based families are usually hygroscopic and show relatively poor chemical and photophysical stabilities compared with oxide matrices, and additionally most of the preparative routes for Ln-doped halide-based UCNPs are complex and often environmentally harmful.

Single crystals of tetragonal ($I4_1/amd$) zircon-type orthovanadates REVO_4 (RE = Y, Gd, Lu) have been widely used as diode-pumped solid-state laser hosts during the two last decades, due to their relevant characteristics related to the crystal phase stability up to the full Ln^{3+} replacement of RE^{3+} , high optical absorption and emission cross-section values for the Ln-doping ions, relatively high thermal conductivity, and moderate cut-off phonon energy. These characteristics indicate that Ln-doped REVO_4 NPs are attractive for being developed as efficient Ln-UCNPs.

The improvement of rapid, high yield and low-cost routes to synthesize Ln-UCNPs support the current development of the above indicated photonic nanotechnologies. Among these methods low temperature hydrothermal reactions allow to produce NPs of a single crystalline phase, with well defined Ln-content, as well as an adequate control of the size, dimensionality and even hierarchical organization, through the choice of the experimental conditions, all of them factors that can contribute to the emission efficiency.

Moreover, for any host, the quenching effects at the NPs surface must be minimized in order to achieve further enhancement of the UC efficiency. The most used approach consists in the encapsulation of the Ln-UCNPs by an optically inert shell, of the same non-doped crystalline host, or more often of a chemically stable amorphous material, for instance SiO₂.

Objectives of the Thesis

The main objective of the present work is to demonstrate that crystalline nanoparticles of zircon-type vanadates GdVO₄ doped with precise combinations and relative contents of Ln³⁺=Tm³⁺, Ho³⁺ and Er³⁺, and sensitized by co-doping with Yb³⁺ (Ln,Yb:GdVO₄) are able to emit intense white light by balance of RGB emissions under the NIR excitation (~ 980 nm) of a diode laser, thus being suitable for lighting technologies. It will be also established that the precise knowledge of the chemical processes involving the hydrothermal synthesis at low temperature of GdVO₄ NPs allows understanding the origin of the diverse morphologies and sizes of these NPs, whose appearance can be controlled by specific conditions of the synthesis. This work will also show that the radiative UC efficiency in Ln,Yb:GdVO₄ NPs can be improved by choosing the morphology that better preserves the radiative efficiency of the GdVO₄ single crystal and by a further combination of annealing and SiO₂ coating.

Content of the Chapters

Chapter 1. Introduction.

Chapter 1 presents a brief overview of the applications that Ln-UCNPs have currently in imaging and lighting technologies, as well as the objectives of the Thesis and the methodological approaches followed for their achievement.

The chapter 1 includes 52 References.

Chapter 2. Optical spectroscopy of trivalent lanthanides.

Chapter 2 firstly presents the background of the spectroscopic properties of the Ln^{3+} in crystalline hosts, and then the specific features induced by the size reduction in nanomaterials doped with Ln^{3+} . This chapter describes in some detail the different mechanisms of the UC processes under NIR excitation (excited state absorption, ESA; energy transfer upconversion, ETU; avalanche UC), depending on the excitation process of electrons from the intermediate state to the excited state, and on relaxation mechanisms. UC processes for the most interesting Ln^{3+} in the context of this work, Er^{3+} , Ho^{3+} and Tm^{3+} , along with energy transfer mechanisms from Yb^{3+} , have been also described. Finally, the current technological applications of UC phenomena (UC pumped lasers, biomedicine and image techniques, white light generation, in photovoltaic cells, and thermal sensing) are outlined.

The chapter 2 includes 15 Figures and 101 References.

Chapter 3. Structure and preparation of GdVO_4 vanadates doped with trivalent lanthanides: Sol-gel and hydrothermal methods, and SiO_2 coating reactions.

This chapter describes the crystallographic structure of the tetragonal ($I4_1/amd$) zircon-type vanadate REVO_4 host. Then, the main characteristics of the sol-gel and hydrothermal methodologies are analyzed, with a focus in the preparation of crystalline NPs. The reactions with silicon alkoxides for coating NPs with SiO_2 , particularly with tetraethoxy-silane (TEOS), are reported, as well as the advantages of this coating for applications. The chemistry of pentavalent Vanadium V^{5+} in aqueous solution is reported, outlining the structural characteristics of formed VO_x precursors depending on the pH of the hydrothermal reaction.

The chapter 3 includes 19 Figures and 90 References.

Chapter 4. Experimental techniques.

This chapter gives an account of the compositions and preparation procedures of tetragonal zircon-type $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$ (see **section 4.1.1.a**) and $\text{Ln},\text{Yb}:\text{GdVO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Er}^{3+}$, Ho^{3+} , Tm^{3+}) nanocrystalline samples, including further processing of $\text{Ln},\text{Yb}:\text{GdVO}_4$ NPs carried out to optimize their radiative emission efficiency (see **section 4.1.1.b**):

- a) $\text{Gd}_{1-x}\text{Tm}_x\text{VO}_4$ (2 mmol), with $x = 0.002, 0.005, 0.010$ y 0.05 , i.e., 0.2, 0.5, 1.0 and 5.0 % Tm. NH_4VO_3 (Cerac, 99.5%) and i) lanthanide nitrate, or ii) lanthanide chloride have been used as reagents:
- i) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Strem Chemicals* with 99.99% purity were used. The first step involves a sol-gel process, the preparation of an aqueous solution (distilled water, 40 ml) of the required amounts of the lanthanide source and NH_4VO_3 , under magnetic stirring for 10 min. Then, the pH of the dispersion that contains the sol is adjusted to 4, 7 and 10 by adding dilute NH_4OH . An important viscosity increase is observed, that is, the formation of the gel. The dispersion, with orange color for pH 4, yellow for pH 7 and white for pH 10 was maintained under magnetic stirring typically during 1 h, and afterwards transferred to sealed Teflon-lined autoclaves, that are filled to a ~85% of their capacity, and hydrothermally treated at 185 °C during times t of 2 ½ h, 6 h, 13 h or 24 h. For each of the above indicated $\text{Gd}_{1-x}\text{Tm}_x\text{VO}_4$ compositions, 12 samples have been prepared, 4 for each pH, with the indicated time t of hydrothermal reaction.
 - ii) $\text{Gd}(\text{Tm})$ chlorides were previously synthesized using sesquioxides Gd_2O_3 and Tm_2O_3 (WuXi YiFeng Rare Earth Co Ltd., 99.99%), that are dissolved by heating in diluted HCl (distilled water, 10 ml, and HCl 38%, 5 ml), under magnetic stirring until complete dryness. Then, 40 ml of distilled water and NH_4VO_3 are added, and the pH adjusted to 4, 7 or 10 by adding dilute NH_4OH . Initial dispersions from nitrates had just pH ~4, but in those from chlorides the pH was ~6, and thus dilute HCl was added for adjusting the pH to 4. From this point the process is the same than the described with lanthanide nitrates as reagents. Through this synthesis route 12 samples have been also prepared for each indicated $\text{Gd}_{1-x}\text{Tm}_x\text{VO}_4$ composition.

The product obtained in each hydrothermal reaction was separated by centrifugation, several times washed with distilled water and dried at 120 °C in open air. For additional testing of the effect of the synthesis conditions over the morphology, some other specific preparations were carried out. These preparations were performed with different conditions for the initial dispersion, either including an aging time without stirring (up to 3 days) or modifying the time of stirring (up to 24 h), incorporating intermediate pH (namely pH 5 and pH 8), as well as with other durations

for the hydrothermal treatment (t from 1 h to 4 days). Further periods of 3 h of immersion at the ultrasound bath, prior or/and after the hydrothermal step were also included in the synthesis procedure of selected $\text{Gd}_{1-x}\text{Tm}_x\text{VO}_4$ samples.

For intensity decay measurements of the fluorescence of $^3\text{H}_4$ y $^3\text{F}_4$ Tm^{3+} multiplets, the above samples were further annealed to 600 °C during 5 h.

b) Yb^{3+} sensitized (t) and $\text{Ln}^{3+} = \text{Tm}$ (x), Ho (y), Er (z) codoped samples (2 mmol) with the following compositions:

- i) With only one Ln^{3+} , $\text{Gd}_{1-t-(x/y/z)}\text{Yb}_t\text{Ln}_{(x/y/z)}\text{VO}_4$, $t = 0.005$ to 0.99 (from 0.5 up to 99 % mol), and $x/y/z = 0.001$ up to 0.05 (from 0.1 up to 5 % mol).
- ii) Codoped with two Ln^{3+} , $\text{Ln}^{3+} = \text{Tm}^{3+}$ and Ho^{3+} , $\text{Gd}_{0.85-x-y}\text{Yb}_{0.15}\text{Tm}_x\text{Ho}_y\text{VO}_4$, $x = 0.01, 0.015, 0.020, 0.025$ (from 1.0 up to 2.5 % mol) and $y = 0.002, 0.005, 0.008, 0.009, 0.010, 0.011, 0.012, 0.015$ (from 0.2 up to 1.5 % mol).
- iii) Including the three Ln^{3+} , $\text{Gd}_{0.84-y-z}\text{Yb}_{0.15}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_y\text{Er}_z\text{VO}_4$, $y = 0.005$ up to 0.015 (from 0.5 up to 1.5 % mol) and $z = 0.001$ up to 0.003 (from 0.1 up to 0.3 % mol).

Samples of the b) group were prepared with nitrate reagents, the pH adjusted to 7, and the hydrothermal reaction was carried out at 185 °C during 24 h.

To achieve improved emission efficiency, the raw hydrothermal samples were processed in different ways that include or combine the annealing to 600 °C for 5 h, the coating with a SiO_2 layer of controlled thickness, and a similar further annealing after coating. The six following types of NPs were considered:

- (0) HT-NR: Hydrothermal samples without further annealing.
- (1) HT-NR@ SiO_2 : HT-NR samples with a coated silica shell.
- (2) HT-NR@ SiO_2 +R: HT-NR@ SiO_2 samples with further annealing at 600 °C during 5 h, after silica coating.
- (3) HT-R: Hydrothermal samples with further annealing at 600 °C during 5 h.
- (4) HT-R@ SiO_2 : HT-R samples with a coated silica shell.
- (5) HT-R@ SiO_2 +R: HT-R@ SiO_2 samples with further annealing at 600 °C during 5 h, after silica coating.

The **section 4.1.2** describes the co-precipitation synthesis carried out to prepare $\text{Ln}, \text{Yb}:\text{YVO}_4$ NPs, and the **section 4.1.3** gives the details of the methodology that has

been followed to fabricate thin films by spray-pirolisis deposition (of both hydrothermal and co-precipitated samples) on quartz substrates.

The **section 4.2** describes the background of the techniques and equipments used to characterize the prepared samples: The crystalline phase (powder X ray diffraction, see **section 4.2.1**); size and size distribution by (dynamic light scattering, see **section 4.2.2**); morphology (electron microscopy techniques: scanning electron microscopy SEM and field emission SEM (see **section 4.2.3.1**), and transmission electron microscopy TEM and high resolution TEM (see **section 4.2.3.2**); specific surface (gas adsorption, see **section 4.2.4**); adsorbed contaminant species (Fourier transform optical infrared absorption FT-IR, see **section 4.2.5**).

The **section 4.3** details the techniques and equipments used to characterize the optical response of the samples, i.e., their emission and excitation spectra and fluorescence lifetime measurements: The optical excitation system (Ti-sapphire laser, diode laser, master optical parametric oscillator MOPO laser system, see **section 4.3.1**); systems of dispersion of fluorescence (see **section 4.3.2**) and systems of optical detection and electronic analysis (see **section 4.3.3**).

The **section 4.4** summarizes the concepts that will allow defining the color of the visible light emitted by prepared Ln,Yb:GdVO₄ NPs under NIR excitation.

The chapter 4 includes 21 Figures and 23 References.

Chapter 5. Experimental results and discussion: Preparation and morphological characterization of REVO₄ vanadates doped with optically active trivalent lanthanides.

The **section 5.1** of this chapter in the Memory presents the results corresponding to the characterization of the crystalline phase, size and size distribution, specific surface, and adsorbed contaminant species of Tm:GdVO₄ and Ln,Yb:GdVO₄ (Ln= Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺) NPs prepared by hydrothermal syntheses. **Figures 5.1** and **5.3** show the XRD patterns of selected compositions, prepared under diverse conditions, which in all cases correspond to the single crystalline phase of tetragonal *I*₄₁/*amd* zircon-type GdVO₄ (JCPDS-ICDD File 86-09996), and **Table 5.1** gives the Scherrer-estimated average size of individual crystalline domains, in function of the pH of the hydrothermal reaction. The **Figure 5.2** depicts the color of the prepared samples, orange, yellow or white for pH 4, 7 or 10, respectively. Hydrodynamic sizes and size distributions (see **Figure 5.5**),

characteristic specific surface S_{BET} values (see **Table 5.2**), and FT-IR analyses of samples prepared with Gd(Tm)-nitrates or Gd(Tm)-chlorides as reagents (see **Figure 5.6**), for pH 4, 7 and 10-prepared Tm:GdVO₄ samples, are included in **section 5.1**.

Chemical processes involving the described low temperature hydrothermal treatments of pH 4, 7 and 10 solutions of Gd(Tm)-nitrates or chloride reagents and NH₄VO₃ result in the formation of crystalline nanorods, nanotubes, nanobelts, nanospindles and micro- and nanoparticles of polyhedral shape of Tm³⁺-doped zircon-type GdVO₄. The **section 5.2** includes the detailed description of all these observed morphologies (see FE-SEM and TEM images in Figures 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11 and 5.12), which have been grouped by the corresponding pH. Nearly homogeneous size distribution of a single morphology -porous nanospindles- can be prepared only at 10 or higher pH. Average sizes of individual crystalline domains are smaller for samples prepared at higher pH, and specific surface S_{BET} values concomitantly increase, however bulky aggregates of particles are found for Tm:GdVO₄ prepared at pH 7.

The **section 5.3** proposes that observed Tm:GdVO₄ morphologies depend critically on the structural arrangement generated by specific V⁵⁺-molecular precursors depending on the pH ([VO(OH)₃(H₂O)₂]⁰ for acid pH, [VO(OH)₄(H₂O)]⁻ for pH in the range ~2-6, and [H_nVO₄]⁽³⁻ⁿ⁾⁻ for pH higher than 7), as well as by other hydrothermal conditions. This relationship has been found to be the natural extension of previous studies on the chemistry of V⁵⁺ solutions (chapter 3, **section 3.4**). In the proposed general scheme of mechanisms for the formation of Tm:GdVO₄ morphologies, for each set of synthesis conditions the aspects underlined by the current analysis are the crucial role of the generated VO_x structure versus the secondary influence of Gd³⁺(Tm³⁺)O₈ units in the final morphology, and the amenability of such VO_x frameworks to the final zircon-type crystal structure. The **Figure 5.13** shows a scheme of proposed correlations between VO_x crystalline structures derived from the V⁵⁺ neutral molecular precursor [VO(OH)₃(H₂O)₂]⁰ and morphologies (polyhedral NPs, platelets, nanorods and ribbons) of hydrothermal Tm:GdVO₄ prepared at acidic pH. The **Figure 5.19** illustrated the mechanism leading to the formation of Tm:GdVO₄ tubular-like morphologies at pH 4-7 from the anionic molecular precursor [VO(OH)₄(H₂O)]⁻. The **Figure 5.20** presents an overview of proposed mechanisms yielding the formation of hydrothermal and annealed Tm:GdVO₄ micro- and nanostructures depending of the pH of the reaction medium.

The **section 5.4** presents the characterization of the crystalline phase, size and size distribution (**section 5.4.1**, see XRD patterns in **Figure 5.21** and hydrodynamic sizes in **Figure 5.22**), adsorbed contaminants (**section 5.4.2**, see FT-IR spectra in **Figure 5.23**), and morphology (**section 5.4.3**, see TEM images in **Figure 5.24** and HRTEM images in **Figure 5.25**) of Yb^{3+} sensitized Ln,Yb:GdVO_4 ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) NPs prepared by hydrothermal synthesis at pH 7, which were further processed by annealing and SiO_2 -coating in order to optimize the UC visible fluorescence. Highly crystalline Ln,Yb:GdVO_4 NPs present polyhedral shape, mainly with square or rectangular sections, and side lengths of ~25- 35 nm. By controlling the conditions of the base-catalyzed reaction with TEOS, these NPs have been successfully coated with homogeneous SiO_2 shells of uniform thickness.

The **section 5.5.1** provides the results of the analogous characterization of Ln,Yb:YVO_4 NPs prepared by co-precipitation, see the XRD patterns in **Figure 5.26**, a SEM micrograph in **Figure 5.27**, and the distribution of hydrodynamic sizes in **Figure 5.28**. Finally the **section 5.5.2** describes the microtexture, **Figure 5.29**, and transparency of thin films of Er,Yb:REVO_4 ($\text{RE}^{3+} = \text{Y}, \text{Gd}$) prepared by spray-pyrolysis deposition on quartz substrates using NPs prepared by co-precipitation as well as by hydrothermal synthesis, **Figures 5.30** and **5.32**.

The chapter 5 includes 26 References and 32 Figures.

Chapter 6. Experimental results and discussion: Optical spectroscopy, upconversion and white light generation in nanocrystalline Ln,Yb:REVO_4 , $\text{RE}^{3+} = \text{Gd}, \text{Y}$; $\text{Ln}^{3+} = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$.

This chapter describes the spectroscopic behavior of Ln-doped REVO_4 NPs whose preparation (**section 4.1**) and general characterization (**chapter 5**) have been previously presented.

The **section 6.1** collects the results of carried out experiments to determine the most favorable hydrothermal conditions to preserve the radiative efficiency of Ln^{3+} incorporated in prepared vanadate samples. The study has been performed in Tm:GdVO_4 samples, with a main focus in the $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ transition of Tm^{3+} , whose fluorescence is free of re-absorption, and then in the de-excitation of the $^3\text{F}_4$, due to its importance in the laser emission of Tm^{3+} at 2 μm . Prepared micro- and nanosized Tm-GdVO_4 annealed at 600 °C during 5 h show excitation and photoluminescence spectra

of $^3\text{H}_4$ and $^3\text{F}_4$ Tm^{3+} multiplets involved in the $\sim 2 \mu\text{m}$ laser emission equivalent to those in single crystals, i.e., with very similar band shapes and energies of optical transitions (see the **Figure 6.2**). Room temperature measurements of the luminescence decay of these Tm^{3+} excited states show mostly nonexponential dynamics for $^3\text{H}_4$ (see **Figures 6.3** and **6.4**), whereas the analysis of $^3\text{F}_4$ in further annealed samples indicates a trend for single exponential decays in lower Tm^{3+} concentrated samples, especially those prepared by 24 h of hydrothermal reaction in acid media, and a two-regime decays for higher Tm^{3+} concentrated samples, which becomes noticeable for materials prepared in neutral to basic media (see **Figure 6.6**). These luminescence decays have been analytically well reproduced by the sum of two exponential regimes ascribed to different rates for nonradiative relaxations in defects at the surface and in the core of particles. $^3\text{H}_4$ (see **Table 6.2** and **Figure 6.5**) and $^3\text{F}_4$ (see **Table 3** and **Figure 6.7**) fluorescence lifetimes evolve in the sequence $\tau_{\text{pH}10} < \tau_{\text{pH}4} < \tau_{\text{pH}7}$, and higher values $\tau(^3\text{H}_4) = 155 \mu\text{s}$ and $\tau(^3\text{F}_4) = 990 \mu\text{s}$ for lower concentrated 0.2 % Tm^{3+} materials are close to the radiative lifetimes for Tm^{3+} in the GdVO_4 crystal, $\tau_{\text{RAD}}(^3\text{H}_4) = 174$ and $\tau_{\text{RAD}}(^3\text{F}_4) = 1036 \mu\text{s}$. Preserved fluorescence lifetimes, and thus emission efficiencies, in pH 7 samples correlate with the presence of aggregates constituted by a higher number of particles, which benefits of their bulkier morphology more close to a single crystal.

The aim of the study presented in **section 6.2** is to establish the composition of nanocrystalline Ln,Yb:GdVO_4 , that is, the concentration of the UC sensitizer Yb^{3+} and the relative concentrations of the UC activators Ln^{3+} , as well the adequate processing after the hydrothermal synthesis for achieving white light emission. The influence of the NIR ($\lambda \sim 980 \text{ nm}$) excitation power density on the color of the UC emitted visible light is also analyzed. It has been found that through a post-hydrothermal processing consisting on the thermal treatment at 600°C during 5 h followed by the coating of the surface of nanoparticles with a 5 nm- SiO_2 layer, nanocrystalline Ln,Yb:GdVO_4 show an improvement of NIR to visible UC efficiency, stronger for Yb^{3+} contents of $\sim 15\%$ (see **Figures 6.10** and **6.11**). This fact is proposed to be the result of the increase of the distance between emitting Ln^{3+} at the body of nanoparticles and the surface, the inhibition of quenching defects derived from the better crystallized and then coated surface, and the higher light extraction at the $\text{Ln,Yb:GdVO}_4/\text{silica}$ interface, which is based on the intermediate refractive index of the silica shell between those of GdVO_4 crystal and air.

Room temperature NIR excited UC in these processed samples yields bright visible light, which is composed by red (predominant)-green, blue and green emissions from Ho^{3+} , Tm^{3+} and Er^{3+} , respectively (see **Figures 6.8, 6.12 and 6.13** for diverse Ln,Yb:GdVO₄ HT-R@SiO₂ compositions). Based on analyses of UC mechanisms (see **Figures 6.9 and 6.16**) and from calculations of CIE color coordinates (see the color diagrams in **Figures 6.14 and 6.15**), the nature of doping Ln^{3+} and their concentrations as well as applied diode laser excitation power densities have been determined for obtaining any color or for bright white light generation. Nearly ideal white UC light has been achieved for samples of composition $\text{Gd}_{0.829}\text{Yb}_{0.15}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_{0.009}\text{Er}_{0.002}\text{VO}_4$ excited with 170 W/cm² to 590 W/cm² power densities of excitation.

Finally, the **section 6.3** presents the results of the UC emission in thin films of Ln,Yb:REVO₄ ($\text{RE}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$; $\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) prepared by spray-pyrolysis deposition on quartz substrates (see **Figures 6.18, 6.19, 6.20, 6.21 and 6.22**), using NPs previously prepared by both hydrothermal and co-precipitation syntheses.

The chapter 6 includes 22 Figures and 14 References.

Conclusions of the Thesis

The relevant conclusions of this Thesis are:

1. Low temperature 185 °C and autogenic pressure hydrothermal syntheses in pH range 4-10, by using NH_4VO_3 and Ln^{3+} -nitrates (NITs) or chlorides (CLRs) as reagents, yield crystalline microparticles and NPs of $\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x\text{VO}_4$ composition and tetragonal ($I4_1/amd$) zircon-type structure. The morphology of these particles depends on the protonation and hydration degree of V^{5+}O_x molecular precursors that initially are formed in the solution, according to its pH, with no relevant differences associated to the use of corresponding NITs or CLRs. Hydrothermal materials prepared at $4 \leq \text{pH} \leq 7$ are constituted by mixed morphologies, polyhedral-shaped micro- and nanoparticles, nanorods, nanobelts and nanotubes. At pH ~7 polyhedral-shaped nanoparticles, mainly with square or rectangular section and side lengths ~20-35 nm predominate, and nearly homogeneous size distribution of a single morphology -porous nanospindles with ~10-30 nm diameter and length up to 100 nm- can be prepared at ~10 or higher pH.

2. At a given temperature, the two variable that control the Ln:GdVO₄ particle size are the pH of the reaction medium and the reaction time t . The size of individual crystalline domains (from FWHM of XRD peaks) in Ln:GdVO₄ particles increases with t following the sequence pH 10 < pH 7 < pH 4, and inversely, the specific surface of the hydrothermal material decreases in this same order. The hydrothermal synthesis produces agglomeration of nanoparticles, and the estimated average number of these nanoparticles (average agglomeration number ANN) considerably increase in the order $AAN_{pH10} < AAN_{pH4} < AAN_{pH7}$ -samples, that is, Ln:GdVO₄ prepared at neutral pH has aggregates with higher number of nanoparticles, on the other hand with smaller crystalline domains, than Ln:GdVO₄ prepared at acidic pH.
3. Excitation and photoluminescence spectra of ³H₄ and ³F₄ multiplets of Tm³⁺ incorporated in hydrothermal Tm:GdVO₄ nanocrystals are similar to these observed in corresponding single crystals, i.e., the nanometer dimension up to the studied sizes does not modify the Tm³⁺ energy levels distribution in the GdVO₄ host. On the contrary, the lifetime analyses of their fluorescence show that there are significant differences in the radiative efficiency of these Tm³⁺ multiplets with regards to single crystals.
4. The time evolution of photoluminescence intensity of Tm³⁺ in hydrothermal vanadates have been analytically well reproduced by the sum of two exponential regimes ascribed to different rates for nonradiative relaxations in defects close to the surface and in the core of nanoparticles. While the first value is specific of nanocrystals, the latter is consistent with data in single crystals. For the lower studied Tm³⁺ concentration, the average distance between Tm³⁺ ions is large, and obtained decays are single exponential. In this case, the higher values $\tau(^3H_4) = 155 \mu s$ and $\tau(^3F_4) = 990 \mu s$, are very close to radiative lifetimes for Tm³⁺ in GdVO₄ single crystal, $\tau_{RAD}(^3H_4) = 174 \mu s$ and $\tau_{RAD}(^3F_4) = 1034 \mu s$. ³H₄ and ³F₄ fluorescence lifetimes evolve in the sequence $\tau_{pH10} < \tau_{pH4} < \tau_{pH7}$. consistently with the presence of increase of AAN Preserved fluorescence lifetimes, and thus emission efficiencies, in pH 7 samples correlate with the presence of large aggregates of nanoparticles, which benefits of their bulkier morphology more close to a single crystal.

5. The radiative efficiency of Ln^{3+} multiplets is partially recovered by several ways:
 - a) The aggregation of nanocrystals leads to the recovery of the radiative efficiency of excited energy levels of Ln^{3+} , that behave similarly to single crystals, as for hydrothermal pH 7-synthesized samples. However, this method is not desirable, since it eliminates the nanometer size in hydrothermal products.
 - b) By further annealing at 600 °C during 5 h the hydrothermal vanadates recover in a large extent the radiative efficiency of Ln^{3+} . Diverse factors contribute to this fact:
 - i) The water removal from the synthesis medium, and the NO^{3-} removal, in samples prepared with NITs as reagents, which supposes the elimination of non-radiative recombination centers.
 - ii) The crystallinity improvement of the nanoparticle surface, that is, the decrease of the crystalline defects that modified the environment of Ln^{3+} close to the surface, thus favoring their non-radiative de-excitation.
 - c) The 5 nm- SiO_2 coating of the Ln,Yb:GdVO_4 nanoparticle surface further enhances the Ln^{3+} radiative efficiency, and thus the UC efficiency. This fact has been attributed to the combination of the following effects:
 - i) The increase in the distance between emitting Ln^{3+} centers inside nanocrystals and quenching centers at the new surface generated by the coating.
 - ii) The higher light extraction at the $\text{Yb,Ln-GdVO}_4/\text{SiO}_2$ interface, which is based on the intermediate refractive index of the silica shell with regards to those of GdVO_4 and air.
6. The color of the NIR-excited upconverted light in Yb^{3+} sensitized and Ln^{3+} (Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}) codoped nanocrystalline vanadates can be tuned through the control of the Ln,Yb:GdVO_4 composition and the power density of the excitation. The optimal Yb^{3+} concentration for UC sensitizing is 15 mol %. Nanocrystals with composition $\text{Gd}_{0.829}\text{Yb}_{0.15}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_{0.009}\text{Er}_{0.002}\text{VO}_4$ yield white UC light with CIE color coordinates very near to the achromatic point after NIR excitation with 170 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ to 590 W/cm^2 power densities, thus showing optimal properties to fabricate lighting displays optically excited. The spray-pyrolysis deposition has allowed preparing thin films of Ln,Yb:REVO_4 ($\text{RE}^{3+} = \text{Y}^{3+}$, Gd^{3+} ;

$\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$), with hydrothermal and co-precipitated nanoparticles. Thin films fabricated with nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis display higher UC efficiency, most likely due to their best crystallinity. This chapter includes 14 References and 22 Figures.

Apéndice 2

ARTÍCULOS PUBLICADOS (PRIMERA PÁGINA)

1. R. Calderón-Villajos, C. Zaldo, C. Cascales, “Enhanced *upconversion* multicolor and white light luminescence in SiO₂-coated lanthanide-doped GdVO₄ hydrothermal nanocrystals”, *Nanotech.* **23** 505-515 (2012).
2. R. Calderón-Villajos, C. Zaldo, C. Cascales “Micro- and Nanosized Architectures in Hydrothermal Tm³⁺-Doped GdVO₄: Chemical Insights Towards Preservation of the Emission Efficiency”, *CrystEngComm.* **14** 2756-2768 (2012).
3. C. Cascales, C. Zaldo, F. Esteban-Betegón, R. Calderón-Villajos, “From Porous to Dense Tm³⁺-Lu₂O₃ micro- and nanosized crystalline morphologies designed through hydrothermal precursors: assesment on infrared emission properties” *CrystEngComm.* **14** 3577-3585 (2012).
4. X. Han, R. Calderón-Villajos, F. Esteban-Betegón, C. Cascales, C. Zaldo, “Crystal Growth and Fundamental Physical Studies of Monoclinic Li₃Lu₃Ba₂(MoO₄)₈. A disordered Crystal with spectral broadening for ultrafast mode-locked lasers”, *Cryst. Growth Des.* **11** 1807–1813 (2011)
5. R. Calderón-Villajos, C. Zaldo, C. Cascales. “Dimensionally-Controlled Hydrothermal Tm³⁺-doped Oxidic Nanocrystals and Their Photoluminescence Properties”. *Solution processing of Inorganic and Hybrid Materials for Electronics and Photonics, Materials Society Symposium Proceedings* vol **1247E** Warrendale PA USA (2011).
6. R. Calderón-Villajos, C. Zaldo, C. Cascales, “Hydrothermal processes for Tm³⁺-doped GdVO₄ nanocrystalline morphologies and their photoluminescence properties” *Physics Procedia* **8** 109-113 (2010).

Conference Title

Hydrothermal processes for Tm^{3+} -doped GdVO_4 nanocrystalline morphologies and their photoluminescence properties

R. Calderón-Villajos, C. Zaldo and C. Cascales*

*Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, c/Sor Juana Inés de la Cruz, 3.
E-28049, Cantoblanco, Madrid, Spain. *ccascales@icmm.csic.es*

Abstract

Controlled reaction conditions in simple, template-free hydrothermal processes yield pure tetragonal zircon-type $I4_1/amd$ Tm-GdVO_4 nanocrystals with well-defined specific morphologies and sizes. Nitrate reagents under mild conditions (180 °C, pH=7, autogenous pressure) produce from square, hexagon and lozenge nanocrystals with sides starting in 20 nm, to porous spindles, nanotubes, nanorods and nanobelts depending of the reaction times. They exhibit photoluminescence in $\sim 1.95 \mu\text{m}$ similar to bulk single crystals. For the lowest Tm^{3+} concentration (0.2 % mol) in GdVO_4 measured $^3\text{H}_4$ and $^3\text{F}_4$ fluorescence lifetimes τ are very near to their radiative values, τ_{rad} .

© 2010 Published by Elsevier B.V.

PACS: 61.46.Df; 61.46.-w; 78.67.Bf; 78.47.+h; 78.55.-m;

Keywords: Hydrothermal reactions; tetragonal vanadates; Tm-doped vanadates, eye-safe emission; Tm fluorescence lifetimes

1. Introduction

Nanocrystalline materials based on optically active trivalent lanthanides (RE) are systems in which the properties derived from the specific features of the $4f$ electronic transitions can be highly modified *via* shape and dimensionality effects. Given the localized nature of $4f$ orbitals, changes in the local environment around RE centers induced by the size reduction rather than to modify the energy levels of $4f^N$ states would influence the dynamics of f - f luminescence transitions, and thus emission lifetimes, luminescence efficiency and concentration quenching result substantially affected [1]. Besides, enhanced or even novel up-conversion fluorescence properties with regards to bulk counterparts have been also found in RE-doped nanoparticles [2]. In this way, nanostructures of RE compounds would offer the possibility of acting as highly functionalized materials in nanoscale electronics, photonics and ultrasensitive bioanalysis. The evaluation of the optical response of RE embedded in nanocrystalline hosts, whose bulk counterparts are already well characterized, seems to be a rational approach to enable the development of such novel devices.

Crystal Growth and Physical Characterization of Monoclinic $\text{Li}_3\text{Lu}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$. A Spectrally Broadened Disordered Crystal for Ultrafast Mode-Locked Lasers

Xiumei Han, Rocío Calderón-Villajos, Fátima Esteban-Betegón, Concepción Cascales, and Carlos Zaldo*

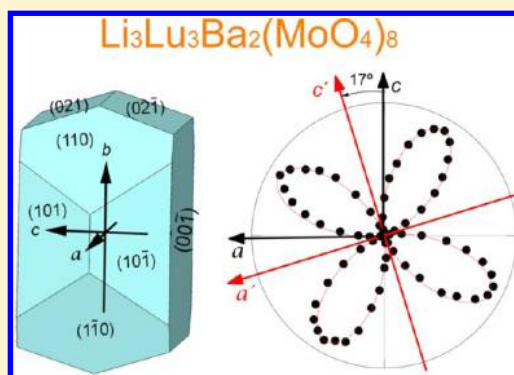
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, c/Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid, Spain

Andrzej Jezowski and Piotr Stachowiak

Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okolna Street, 50-422 Wrocław, Poland

S Supporting Information

ABSTRACT: Undoped $\text{Li}_3\text{Lu}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$ monoclinic ($C2/c$) single crystals, as well as crystals doped with Tm or Ho and codoped with Tm and Ho, have been grown by the top seeded solution growth method using Li_2MoO_4 as the solvent. A convenient growth flux was found for the solute/solvent molar composition of 1:5; for this, the growth temperature interval was $\approx 1073\text{--}1053\text{ K}$, with a cooling rate of 0.05 K/h . The crystal shape is controlled by the seed orientation, and a - and b -oriented seeds give rise to near rectangular cross sections while c -oriented seeds produce rhombohedral cross sections. The grown crystals are deficient in Li with regard to the nominal formula. Li and Lu (Tm, Ho) ions share the same $8f$ crystal site with occupancy factors near 0.2 and 0.8, respectively. The relationships between the crystallographic and physical frames of some crystal properties (thermal expansion, refractive indices, and optical absorption) are determined as well as the specific heat and thermal conductivity (along a - and b -crystal axes). Perspectives for application of these disordered crystals as mode-locked ultrafast laser media are discussed.



1. INTRODUCTION

Ultrafast solid state lasers require the use of optical gain media with large optical bandwidths ($\Delta\nu$). While such large bandwidths are intrinsic for d–d electronic transitions of transition metal ions due to coupling with lattice vibrations, that is, in Ti^{3+} ($3d^1$), trivalent lanthanides (Ln) are characterized by spectrally narrow bands due to the shielding of $4f^n$ valence electrons by the outer though less energetic $5s$ and $5p$ orbitals. However, the use of Tm^{3+} or Yb^{3+} as lasants is desirable because of their large absorption cross sections at the emission of AlGaAs (at $\lambda \approx 800\text{ nm}$) and InGaAs (at $\lambda \approx 980\text{ nm}$) diode lasers, respectively.

Coincidentally, Tm^{3+} ($4f^{12}$) and Yb^{3+} ($4f^{13}$) have the largest number of electrons among the optically active $4f^n$ lanthanides (Ln) and therefore are less shielded from the crystalline environment than other Ln^{3+} lasants, such as Nd^{3+} ($4f^3$), Ho^{3+} ($4f^{10}$), or Er^{3+} ($4f^{11}$). This leads to comparatively larger bandwidths for Tm^{3+} and Yb^{3+} absorption and emission bands. Yb^{3+} -doped traditional laser crystals, such as YAG,¹ LiYF_4 ,² or Lu_2O_3 ,³ have been widely tested in fs mode-locked solid state lasers. It was soon realized that the laser pulse duration was limited by the time-bandwidth product ($\Delta\nu \times \Delta t$, Δt is the pulse duration) of these crystals. Pulses of $\sim 340\text{ fs}$ were obtained from a semiconductor saturable absorption mirror (SESAM) ended oscillator

when a large gain cross section but narrow ($\text{fwhm} < 10\text{ nm}$) $\lambda = 1030\text{ nm}$ emission of Yb-doped YAG was used¹ and 35 ps was obtained under similar conditions for Tm-doped YAG.⁴ In the particular case of Yb-doped YAG shorter pulses ($< 40\text{ fs}$) could only be obtained using broader bands around $\lambda = 1050\text{ nm}$, but the emission efficiency decreased.⁵

As an alternative to this situation, crystals with some type of lattice disorder have been searched, that is, crystals with multiple sites for the Ln cation, with crystallographic sites shared by several ions or with a defect distribution around the Ln; all these circumstances induce an inhomogeneous broadening of the Ln^{3+} optical transitions. A few examples of these *disordered* crystals are CaGdAlO_4 ,⁶ $\text{Gd}_{0.64}\text{Y}_{0.36}\text{VO}_4$,⁷ $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$,^{8,9} or $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$.^{10,11} Although the latter crystals showed a significant reduction of the laser pulse durations, they also have limitations either because of difficult growth production (particularly high melting temperatures) or in the physical properties (low thermal conductivity or large anisotropy); therefore, the search for the ideal crystal host for near-infrared ultrafast laser continues.

Received: January 24, 2012

Revised: June 24, 2012

Published: July 13, 2012



Cite this: *CrystEngComm*, 2012, **14**, 3577www.rsc.org/crystengcomm

PAPER

From porous to dense Tm^{3+} - Lu_2O_3 micro- and nanosized crystalline morphologies designed through hydrothermal precursors: assessment on infrared emission properties†

Concepción Cascales,* Carlos Zaldo, Fátima Esteban-Betegón and Rocío Calderón-Villajos

Received 29th December 2011, Accepted 7th March 2012

DOI: 10.1039/c2ce06750a

Hydrothermal syntheses at 185 °C for 24 h yield the pure cubic $Ia\bar{3}$ micro- and nanosized Tm^{3+} -doped Lu_2O_3 crystalline sesquioxide, with morphologies that are tailored through the crystallographic phase of the hydrothermal precursors generated by the reaction conditions. Observed morphologies have been described as porous stacked bricks, square nanosheets, bundled porous nanorods, micro-sized porous cubooctahedra, nanowires and non-porous tablets. The prepared 0.5 mol% Tm^{3+} -doped Lu_2O_3 shows in all cases excitation ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$) and emission ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ and $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) spectra of Tm^{3+} similar to those observed in single crystals. Room temperature luminescence decays of $^3\text{H}_4$ exhibit non-exponential dynamics analytically reproduced by the sum of two exponential regimes, which are ascribed to the different rates of non-radiative relaxations in defects at the surface and in the body of the nanocrystals. For non-porous tablets the value of the measured long-lived $^3\text{H}_4$ Tm^{3+} fluorescence lifetime τ is ~ 240 μs , *i.e.*, close to τ values measured in Lu_2O_3 single crystals with a similar Tm^{3+} doping level.

1. Introduction

Luminescent trivalent lanthanide (Ln)-based oxides nano-crystalline materials have attracted significant interest due to widely recognized photonic applications focused on the use in non-linear fluorescence microscopy as ultrasensitive labels for security¹ and for cellular imaging,² for the incorporation in hybrid photonic composites as well as in the fabrication of IR-excited color displays and bright white light sources by infiltration or merging with transparent materials,³ or as precursors in the manufacture of transparent laser ceramics through dense sintering.⁴ The popularity of these possible developments has been promoted by the relative easiness in preparing Ln-nanoparticles (Ln-NPs) by low temperature, solution-based methods.

On the other hand, the comparatively larger amount of Ln^{3+} cations lying at the NP surface have environments considerably different from those of Ln^{3+} in the body of the NP, which is expected to provide distinct non-radiative relaxation and energy transfer pathways. Therefore, modifications in the Ln^{3+} f - f fluorescence dynamics affecting fluorescence lifetimes, emission efficiency, concentration quenching and upconversion mechanisms with regards to single crystals would be observed. The evaluation of the optical response of the Ln^{3+} embedded in

crystalline NPs seems to be a rational starting point to enable any photonic development.

The attractive features of cubic $Ia\bar{3}$ Lu_2O_3 as a laser host,⁵ combined with the special interest of 1D crystalline nano-structures, either for waveguiding purposes or for their incorporation as functional building units in 2D and 3D organized architectures,⁶ have driven our previous work on the preparation of Tm^{3+} -doped Lu_2O_3 nanorods through a highly effective soft hydrothermal procedure using chloride reagents.^{7,8} By direct and efficient pumping of Tm^{3+} ions from the $^3\text{H}_6$ ground state to the excited $^3\text{H}_4$ multiplet with high-power AlGaAs laser diodes at ~ 800 nm two important laser emissions can be generated: the first one centered around ~ 1.5 μm corresponding to the $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ transition that holds a potential for developing fiber-optic amplifiers in telecommunication systems, and that at ~ 2 μm resulting from the $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ transition, suitable for medical-related applications as well as for atmospheric and chemical sensing.

Although scarce, some precedent preparations of micro- and nanocrystalline Tm-doped Lu_2O_3 (ref. 9) or codoped Yb,Tm- Lu_2O_3 (ref. 10) have revealed shapes and sizes that considerably differ from our previous hydrothermal Tm- Lu_2O_3 nanorods.^{7,8} Furthermore, the use of ethylene glycol and $\text{CH}_3\text{-COONa}$ was required for preparations of ref. 9 and 10. Thus, the first objective of the present work is a comprehensive study of the effects of a variety of preparative conditions, *i.e.*, starting reagents, solution pH and alkali used prior to a common hydrothermal treatment, upon the shape and size of resulting cubic Tm-doped

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz, 3, E-28049 Madrid, Spain. E-mail: ccascales@icmm.csic.es

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c2ce06750a

Cite this: *CrystEngComm*, 2012, **14**, 2756www.rsc.org/crystengcomm

PAPER

Micro- and nanosized architectures in hydrothermal Tm³⁺-doped GdVO₄: chemical insights towards preservation of the emission efficiency†

Rocío Calderón-Villajos, Carlos Zaldo and Concepción Cascales*

Received 11th November 2011, Accepted 5th January 2012

DOI: 10.1039/c2ce06515k

Chemical processes involving low temperature hydrothermal treatment of pH 4, 7 and 10 solutions of Gd(Tm)-nitrates or chlorides and NH₄VO₃ result in the formation of crystalline nanorods, nanotubes, nanoribbons, nanospindles and 3D micro- or nanoparticles of Tm-doped zircon-type GdVO₄. The relationship between these morphologies and both the structure of the V⁵⁺-precursor in the solution, which depends on the pH, and the hydrothermal treatment has been established. The prepared Tm-GdVO₄ shows excitation (³H₆ → ³H₄) and photoluminescence (³F₄ → ³H₆) spectra of Tm³⁺ involved in the ~1.85 to 2.05 μm laser emission similar to those in single crystals. Room temperature luminescence decays of these excited states exhibit single exponential dynamics for ³F₄ in the lowest Tm³⁺-doped materials, and mostly nonexponential behavior for ³H₄ and ³F₄ in Tm³⁺ concentrated samples, which has been analytically reproduced by the sum of two exponential regimes ascribed to the different rates of nonradiative relaxations in defects at the surface and in the core of the nanocrystals. ³H₄ and ³F₄ fluorescence lifetimes evolve in the sequence $\tau_{\text{pH}10} < \tau_{\text{pH}4} < \tau_{\text{pH}7}$, and highest values $\tau(^3\text{H}_4) = 155 \mu\text{s}$ and $\tau(^3\text{F}_4) = 990 \mu\text{s}$ for 0.2 at% Tm³⁺ materials are very close to the radiative lifetimes for Tm³⁺ in the GdVO₄ crystal, $\tau_{\text{RAD}} = 174 \mu\text{s}$ and $\tau_{\text{RAD}} = 1036 \mu\text{s}$, respectively.

1. Introduction

Luminescent trivalent lanthanide (Ln)-based oxidic nanocrystalline materials exhibit a combination of the classical optical emission properties of the corresponding bulk crystals and original ones derived mainly from surface-related effects.^{1–5} Specifically, while the energy of ^{2S+1}L_J Stark levels remains basically unchanged, and thus the corresponding optical transitions and optical spectra are preserved, luminescence dynamics of Ln in nanocrystals, particularly nonradiative relaxation and energy transfer, can differ from those in bulk materials. These latter differences are directly responsible for observed alteration in emission lifetimes, luminescence quantum yield and concentration quenching, as well as for the new upconversion features described for Ln-doped oxidic nanocrystals^{5,6} with regards to bulk counterparts.

The improvement of rapid, high yield and low-cost routes to synthesize Ln-doped nanoparticles supports the current development of derived technological photonic applications, among which the more widely recognized are those related to their use in non-linear fluorescence microscopy as ultrasensitive labels for security⁷ and for cellular imaging,⁸ to the incorporation into

hybrid photonic composites or in the processing of transparent materials to fabricate thin films for IR-excited color displays and generation of bright white light;⁹ as precursors in the manufacture of transparent laser ceramics through dense sintering;¹⁰ or as functional building units in 2D and 3D organized architectures. Among the methods to produce oxidic nanoparticles with pure crystal phase and well defined Ln-content, those involving low temperature hydrothermal (HT) treatment of solutions allow an adequate control of their size, dimensionality and even hierarchical organization, through the choice of the experimental conditions during the HT process.^{3–5,11,12}

Tetragonal zircon-type GdVO₄ is a well established laser host possessing relevant characteristics related to the crystal phase stability up to the full Ln replacement of Gd, the broader pumping bandwidth and higher Ln absorption cross-sections than for YAG along with comparable thermal stability,¹³ and their moderate high energy phonons. Its laser emission at ~2 μm is of great interest for a large number of eye-safe related applications and favorable absorption in water, such as in LIDAR systems, materials processing and surgery.^{14,15} In such cases, the laser active cation of choice is Tm³⁺ through its ³F₄ → ³H₆ emission transition at ~1.85 to 2.05 μm. The Tm³⁺ efficient optical absorption at ~800 nm makes possible the pumping with commercially available powerful AlGaAs diode lasers, which supposes a great advantage over traditionally used 2.1 μm Ho³⁺-doped laser crystals. Furthermore, Tm³⁺ electronic transitions are broader than those of Ho³⁺, which favors tunability of the

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC, cl Sor Juana Inés de la Cruz, 3, E-28049 Madrid, Spain. E-mail: ccascales@icmm.csic.es

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c2ce06515k

Enhanced upconversion multicolor and white light luminescence in SiO₂-coated lanthanide-doped GdVO₄ hydrothermal nanocrystals

Rocío Calderón-Villajos, Carlos Zaldo and Concepción Cascales

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
c/ Sor Juana Inés de la Cruz, 3. Cantoblanco, E-28049 Madrid, Spain

E-mail: ccascales@icmm.csic.es

Received 28 September 2012, in final form 8 November 2012

Published 29 November 2012

Online at stacks.iop.org/Nano/23/505205

Abstract

Tetragonal zircon-type codoped Yb, Ln–GdVO₄ (Ln = Tm, Ho, Er) upconverting nanocrystals with square and rectangular sections were prepared through an efficient low-temperature hydrothermal synthesis. Further processing that combined annealing at 600 °C followed by coating of the surface with a uniform 5 nm-shell of SiO₂ resulted in a significant improvement of the intensity of the upconverted emitted visible light following near-infrared (~980 nm) diode laser excitation with respect to raw hydrothermal nanocrystals. Strong tunable color and bright visible light composed of red–green, blue and green emissions from Ho³⁺, Tm³⁺ and Er³⁺, respectively, were generated by adjusting the Yb–Ln composition of these silica-coated nanocrystals. Based on calculations of CIE color coordinates, nearly ideal white upconversion light was achieved for samples of composition Gd_{0.829}Yb_{0.15}Tm_{0.01}Ho_{0.009}Er_{0.002}VO₄.

[S] Online supplementary data available from stacks.iop.org/Nano/23/505205/mmedia

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Among the various types of currently developed fluorescent nanolabels, such as semiconductor quantum dots [1] and hybrid inorganic–organic dye-based structures [2], inorganic lanthanide-doped (Ln) crystalline nanoparticles (NPs) offer noteworthy features, namely sharp emission bands and long fluorescence lifetimes (from μ s to several ms) provided by the Ln, as well as low toxicity and resistance to photochemical damage. Furthermore, Ln-NPs constituted by proper host Ln-doping combinations can be excited with near-infrared (NIR) light to generate emissions of higher energy, typically in the visible (vis) range, via sequential photon upconversion (UC) mechanisms within discrete Ln energy levels, which involve more than one absorbed photon per emitted photon [3]. Due to the long lifetimes of the involved Ln energy levels, the optical power required for excitation of Ln-doped upconverting

nanoparticles (Ln-UCNPs) is much less than in the case of two-photon absorption commonly used for excitation of quantum dots and organic dyes, and therefore relatively inexpensive continuous wave diode lasers (DLs) can be used as excitation sources of Ln-UCNPs instead of the powerful ultrashort pulsed lasers required for the above indicated cases. Owing to these advantages, Ln-UCNPs have evolved as a quickly growing field giving the opportunity for new photonic applications, which can be grouped into two main topics. The first is the development of ultrasensitive markers, for security [4] and in a wide range of bioimaging-related techniques going from intracellular imaging and selective cancer cell detection [5, 6] to thermal sensing [7, 8]. The second topic addresses the fabrication of color panel displays and the technology related to white light generation, which is achieved by an adequate balance of red, green and blue (RGB) UC emitted light [9]. White light by a mixture